



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | |
|---|-----------|---|
| <p>(51) 国際特許分類7 G03G 9/097</p> | <p>A1</p> | <p>(11) 国際公開番号 WO00/58790</p> <p>(43) 国際公開日 2000年10月5日(05.10.00)</p> |
| <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01848</p> <p>(22) 国際出願日 2000年3月27日(27.03.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/84828 1999年3月26日(26.03.99) JP 特願平11/293236 1999年10月15日(15.10.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)(JP/JP) 〒100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 増尾好治郎(MASUO, Kojiro)(JP/JP) 横山修一(YOKOYAMA, Shuichi)(JP/JP) 岸本琢治(KISHIMOTO, Takuji)(JP/JP) 丹羽 和(NIWA, Kazu)(JP/JP) 〒210-0863 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 西川繁明(NISHIKAWA, Shigeaki) 〒116-0014 東京都荒川区東日暮里三丁目43番8号 ビジュアル・シティー401号 Tokyo, (JP)</p> | | <p>(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> |
| <p>(54)Title: TONER FOR ELECTROSTATIC-IMAGE DEVELOPMENT</p> <p>(54)発明の名称 静電荷像現像用トナー</p> <p>(57) Abstract A toner for electrostatic-image development comprising a binder resin, a colorant, and a charge control agent, wherein the charge control agent comprises (A) a positive-charge control resin comprising a polymer having a weight-average molecular weight of 1,000 to 100,000 and having functional groups causing positive electrification and (B) a negative-charge control resin comprising a polymer having a weight-average molecular weight of 1,000 to 100,000 and having functional groups causing negative electrification. The toner is excellent in flowability, storage stability, static properties, and image quality.</p> | | |

(57)要約

少なくとも結着樹脂、着色剤、及び帯電制御剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該帯電制御剤が、重量平均分子量が1,000～100,000で、正帯電性をもたらす官能基を有する重合体からなる正帯電制御樹脂(A)と、重量平均分子量が1,000～100,000で、負帯電性をもたらす官能基を有する重合体からなる負帯電制御樹脂(B)とを含有する流動性、保存性、帯電性、画質に優れた静電荷像現像用トナー。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

| | | | | | | | |
|----|--------------|----|---------|----|----------------|----|------------|
| AE | アラブ首長国連邦 | DM | ドミニカ | KZ | カザフスタン | RU | ロシア |
| AG | アンティグア・バーブーダ | DZ | アルジェリア | LC | セントルシア | SD | スーダン |
| AL | アルバニア | EE | エストニア | LI | リヒテンシュタイン | SE | スウェーデン |
| AM | アルメニア | ES | スペイン | LK | スリ・ランカ | SG | シンガポール |
| AT | オーストリア | FI | フィンランド | LR | リベリア | SI | スロヴェニア |
| AU | オーストラリア | FR | フランス | LS | レソト | SK | スロヴァキア |
| AZ | アゼルバイジャン | GA | ガボン | LT | リトアニア | SL | シエラ・レオネ |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GB | 英国 | LU | ルクセンブルグ | SN | セネガル |
| BB | バルバドス | GD | グレナダ | LV | ラトヴィア | SZ | スワジランド |
| BE | ベルギー | GE | グルジア | MA | モロッコ | TD | チャード |
| BF | ブルキナ・ファソ | GH | ガーナ | MC | モナコ | TG | トーゴ |
| BG | ブルガリア | GM | ガンビア | MD | モルドヴァ | TJ | タジキスタン |
| BJ | ベナン | GN | ギニア | MG | マダガスカル | TM | トルクメニスタン |
| BR | ブラジル | GR | ギリシャ | MK | マケドニア旧ユーゴスラヴィア | TR | トルコ |
| BY | ベラルーシ | GW | ギニア・ビサウ | | 共和国 | TT | トリニダード・トバゴ |
| CA | カナダ | HR | クロアチア | ML | マリ | TZ | タンザニア |
| CF | 中央アフリカ | HU | ハンガリー | MN | モンゴル | UA | ウクライナ |
| CG | コンゴ | ID | インドネシア | MR | モーリタニア | UG | ウガンダ |
| CH | スイス | IE | アイルランド | MW | マラウイ | US | 米国 |
| CI | コートジボワール | IL | イスラエル | MX | メキシコ | UZ | ウズベキスタン |
| CN | 中国 | IN | インド | MZ | モザンビーク | VN | ヴェトナム |
| CR | コスタ・リカ | IS | アイスランド | NE | ニジェール | YU | ユーゴスラヴィア |
| CU | キューバ | IT | イタリア | NL | オランダ | ZA | 南アフリカ共和国 |
| CY | キプロス | JP | 日本 | NO | ノルウェー | ZW | ジンバブエ |
| CZ | チェッコ | KE | ケニア | NZ | ニュージーランド | | |
| DE | ドイツ | KG | キルギスタン | PL | ポーランド | | |
| DK | デンマーク | KP | 北朝鮮 | PT | ポルトガル | | |
| | | KR | 韓国 | RO | ルーマニア | | |

明細書

静電荷像現像用トナー

5 〔技術分野〕

本発明は、電子写真法、静電記録法等によって感光体上に形成された静電潜像を現像するための静電荷像現像用トナーに関し、さらに詳しくは、粒径分布がシャープで、流動性と保存性に優れ、帯電量の環境依存性が小さく、連続印字による画質の低下が少ない静電荷像現像用トナー
10 に関する。

〔背景技術〕

電子写真装置や静電記録装置等の画像形成装置においては、均一かつ一様に帯電させた感光体上に画像露光を行って静電潜像（静電荷像）を形成し、次いで、露光領域または非露光領域に現像剤を付着させて現像
15 を行う。感光体上に形成された現像剤像は、通常、紙やOHPシート等の転写材上に転写された後、加熱、加圧、溶剤蒸気などの種々の方式により、転写材上に定着される。現像剤としては、結着樹脂中に着色剤や帯電制御剤、離型剤などの各種添加剤を分散させた着色粒子からなるトナーが用いられている。

20 従来、静電荷像現像用トナーとしては、熱可塑性樹脂に着色剤、帯電制御剤、さらに必要に応じて、離型剤などの各種添加剤を熔融混合して樹脂組成物とした後、この樹脂組成物を粉碎し、分級することにより得られた粉碎法トナーが主流であった。近年では、粒径コントロールが容易で、粉碎や分級などの煩雑な工程の省略が可能な重合法トナーが注目
25 されている。いずれのトナーにおいても、トナーに帯電性を持たせるために、帯電制御剤を含有させるのが一般的である。

一般に、重合法トナーは、重合性単量体、着色剤、帯電制御剤などを

含有する単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に投入し、高剪断力を有する混合装置を用いて分散し、該単量体組成物の微細な液滴を形成させた後、懸濁重合することにより製造されている。重合性単量体の重合により生成する重合体が結着樹脂となり、その中に着色剤などの添加剤が分散している。このような重合法トナーの製造工程においては、重合性単量体中に着色剤や帯電制御剤などの添加剤を均一に分散させること、並びに、水系分散媒体中で単量体組成物の微細な液滴を安定して形成させることが、トナーの特性上、極めて重要である。

ところが、カーボンブラックなどの着色剤は、一般に親水性が強く、重合性単量体中で均一に分散させることが困難である。着色剤の分散が十分でないと、その強い親水性のために、単量体組成物の液滴の表面に着色剤が偏在するようになり、液滴の粒径分布もブロードになる。その結果、得られる重合法トナーの流動性や現像特性が低下したり、分級が必要となって収率が低下したりする。

さらに、従来より一般に使用されているニグロシン染料などの帯電制御剤の多くは、着色剤と同様に親水性が強いため、単量体組成物中での分散性に劣ることに加えて、着色剤などの他の成分の分散性を阻害したり、水系分散媒体中での単量体組成物の液滴の安定性を阻害したり、得られるトナーの耐ブロッキング性に悪影響を及ぼして、保存性を低下させるなどの問題があった。

このような問題を解決するために、水系分散媒体中で単量体組成物の液滴を造粒する工程において、高剪断力を有する混合装置などを用いて、懸濁液を強力に攪拌し、液滴を微細に分散させる方法が採用されている。しかし、このような液滴の造粒法だけでは、添加剤の均一分散性や液滴の安定性を十分に高めることが困難である。しかも、ニグロシン染料や含金属染料などの帯電制御剤は、それ自体がトナーを着色させるため、カラートナー用の帯電制御剤として使用することができない。

そこで、従来より、ニグロシン染料などの帯電制御剤に代わる樹脂型の帯電制御剤について、様々な提案がなされている。例えば、特開平 3-175456 号公報には、スチレン系単量体と第 4 級アンモニウム塩基含有アクリル酸エステルとの共重合体の存在下で重合性単量体に着色剤を分散し、次いで、懸濁重合する重合法トナーの製造方法が開示されており、粒径分布がシャープで、耐吸湿特性にも優れた重合法トナーが得られると記載されている。この第 4 級アンモニウム塩基含有共重合体は、正帯電性の帯電制御樹脂である。また、特開平 1-217464 号公報、特開平 3-15858 号公報、及び特開平 3-243954 号公報には、スルホン酸基を含有する共重合体からなる負帯電性の帯電制御樹脂を含有させた重合法トナーが開示されている。

このような正または負帯電性の帯電制御樹脂を用いると、印字の初期には、トナーの帯電性が良好で、カブリのない画質の画像が得られる。しかも、帯電制御樹脂は、無色であるため、カラートナーにも適用することができる。しかし、これらの帯電制御剤を含有するトナーは、帯電性が十分に安定ではなく、連続印字を行うと早い段階で印字濃度が薄くなる。また、帯電制御樹脂を含有するトナーは、画質の環境依存性が大きく、高温高湿環境下では十分に高度の画質を維持することが困難であり、特に連続印字の場合にその傾向が強くなる。さらに、負帯電性の帯電制御樹脂を用いた場合には、連続印字によりトナーの飛散が発生しやすい。

特開平 4-195166 号公報には、スルホン酸基含有炭化水素基を有するアクリルアミド系単量体を含有する重合体からなる負帯電荷電制御剤と、それとは逆極性の電荷制御作用を有する第 4 級アンモニウム塩化合物からなる電荷制御助剤とを併用したトナーが提案されている。該公報によれば、負帯電荷電制御剤と第 4 級アンモニウム塩化合物からなる電荷制御助剤とを併用することにより、トナーを磁性二成分系現像剤

として用いた場合に、トナー帯電の分布がシャープになると報告されている。該公報に具体的に示されているトナーは、1000枚までの印字においては、カブリやトナーの飛散がなく、印字濃度も高い画質が得られ、1万枚の印字後においても帯電の分布はシャープである。しかし、

- 5 1万枚の印字後の画質は、1000枚印字時と比較して大幅に低下する。1分間に20枚以上もの印字を行う最近の現像装置においては、定着温度の低温化などの現像条件の変動もあって、この傾向はより強くなる。

- このように、帯電制御剤として、正帯電性または負帯電性の帯電制御樹脂を用いたトナーは、流動性、保存性、帯電安定性、連続印字での高
10 画質の維持、画質の環境依存性の低減化などの要求に十分に答えることが困難であった。しかも、近年、印字の高速化、画像のフルカラー化、定着温度の低減による省エネルギー化などの観点から、トナーの特性向上に対する要求水準は高くなっているが、従来の帯電制御剤を用いたトナーでは、これらの要求に十分に答えることができなかった。さらに、
15 画像の高精細化への要求の高まりに対応して、トナーの形状を真球に近づけ、かつ、平均粒径を小さくすることが必要となっている。しかし、トナーの平均粒径を小さくするほど、帯電制御剤等の分散の不均一、粒径分布の不均一などをはじめとする前記の如き諸問題が顕著になる。

〔発明の開示〕

- 20 本発明の目的は、粒径分布がシャープで、流動性と保存性に優れ、低温低湿下及び高温高湿下のいずれの環境においても帯電性があまり変化せず、さらには、連続印字を行っても画質の低下が抑制される静電荷像現像用トナーを提供することにある。また、本発明の目的は、定着温度の低減化、印字の高速化、画像のフルカラー化などに対応することがで
25 き、かつ、高解像度を示す静電荷像現像用トナーを提供することにある。

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を行った結果、驚くべきことに、トナーに正帯電性を付与するための帯電制御樹脂（正帯

電制御樹脂)と負帯電性を付与するための帯電制御樹脂(負帯電制御樹脂)とを組み合わせ、トナー中に含有させることにより、上記目的を達成できることを見いだした。すなわち、正帯電制御樹脂と負帯電制御樹脂とを併用すると、水性懸濁媒体中での単量体組成物の液滴の安定性が良好となり、液滴の粒径分布がシャープとなり、さらには、平均粒径を小さくしても諸特性に優れたトナーを得ることができる。得られたトナーは、高速印字、連続印字、カラー化などに対応することができ、保存性に優れ、画質の環境依存性も小さいものである。トナーをコア・シェル構造としたり、平均粒径をより小さくすることにより、定着温度をより低くしたり、画質をより高精細化することができる。トナーの帯電極性や帯電量は、正帯電制御樹脂と負帯電制御樹脂との使用割合、特に官能基比を調整することにより、容易に制御することができる。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

本発明によれば、少なくとも結着樹脂、着色剤、及び帯電制御剤を含む有する静電荷像現像用トナーにおいて、該帯電制御剤が、重量平均分子量が1,000~100,000で、正帯電性をもたらす官能基を有する重合体からなる正帯電制御樹脂(A)と、重量平均分子量が1,000~100,000で、負帯電性をもたらす官能基を有する重合体からなる負帯電制御樹脂(B)とを含有することを特徴とする静電荷像現像用トナーが提供される。

〔発明を実施するための最良の形態〕

帯電制御剤

(1) 正帯電制御樹脂

本発明で用いる正帯電制御樹脂(A)は、重量平均分子量(Mw)が1,000~100,000で、正帯電性をもたらす官能基を有する重合体である。該重合体は、その構造単位の何れかに当該官能基が結合していれば、単独重合体であっても、共重合体であってもよい。正帯電制

- 御樹脂は、通常、正帯電性をもたらす官能基を有するビニル系単量体と、これと共重合可能な他のビニル系単量体との共重合体であることが好ましいが、官能基を有さないビニル系単量体を重合した後、変性処理により当該官能基を導入した重合体であってもよい。結着樹脂との相溶性の
- 5 観点からは、正帯電性をもたらす官能基を有する単量体単位とビニル芳香族炭化水素単量体単位と（メタ）アクリレート単量体単位とを含有する共重合体が特に好ましい。正帯電制御樹脂がトナー中の結着樹脂（重合性単量体の重合体）に相溶するものであると、トナーの帯電性がより均一になる。正帯電制御樹脂は、重合性単量体組成物中への分散性の観
- 10 点から、スチレン系単量体に溶解するものであることが好ましい。
- 正帯電性をもたらす官能基としては、例えば、ピリジニウム基、アミノ基、第4級アンモニウム塩基などが挙げられるが、非磁性一成分現像剤中であっても有効に機能する点で、第4級アンモニウム塩基が特に好ましい。第4級アンモニウム塩基を有する正帯電制御樹脂は、
- 15 $-NR_3^+ \cdot X^-$ で表されるイオン構造を有する。3個のRは、それぞれ独立に、水素原子、またはアルキル基などの置換基であり、Xは、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、または $-SO_3^-$ 、 $-PO_3^-$ もしくは $-BO_3^-$ を有する炭化水素基（アルキル基、芳香族炭化水素基、置換芳香族炭化水素基など）などである。
- 20 正帯電制御樹脂の重量平均分子量（Mw）は、1,000～100,000、好ましくは2,000～50,000、より好ましくは3,000～30,000である。正帯電制御樹脂の重量平均分子量が大きすぎると、水系分散媒体中での単量体組成物の液滴の粒径分布がブロードとなる。また、重量平均分子量が大きすぎると、トナーの帯電量分布が
- 25 広くなり、高温高湿下でカブリが発生しやすくなる。正帯電制御樹脂の重量平均分子量が小さすぎると、トナーの流動性が不十分となり、保存性も低下する。正帯電制御樹脂の重量平均分子量は、テトラヒドロフラ

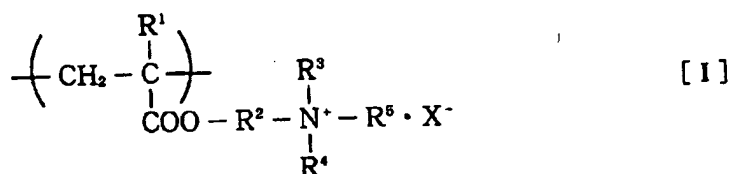
ン (THF) を用いたゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) によって測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量である。

- 正帯電制御樹脂中の正帯電性をもたらす官能基が結合した構造単位の割合は、通常 0.1 ~ 15 重量%、好ましくは 0.5 ~ 10 重量%であり、多くの場合、1 ~ 6 重量%程度で好ましい結果を得ることができる。
- この構造単位が少なすぎると、帯電能力や帯電抑制能力が低下する傾向がみられる。逆に、この構造単位が多すぎると、正帯電トナーの場合は、帯電量が高くなりすぎて、印字濃度が低くなる傾向があり、負帯電トナーの場合は、帯電量が低くなりすぎて、カブリなどを生じる傾向がある。
- また、この構造単位が多すぎると、親水性が強くなりすぎるため、重合性単量体組成物の液滴の分散安定性が低下しやすくなる。各構造単位の割合は、各構造単位を与える単量体成分の重合時の仕込み重量比によって代用することができる。

- 正帯電制御樹脂としては、トナーの帯電性が均一になることから、第 4 級アンモニウム塩基を有する共重合体が好ましく、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と (メタ) アクリレート単量体単位と第 4 級アンモニウム塩基を有する単量体単位とを有する共重合体がより好ましい。第 4 級アンモニウム塩基含有重合体は、以下の単量体類を用い、重合開始剤の存在下、乳化重合、分散重合、懸濁重合、溶液重合などにより重合し、さらに必要に応じて、適当な四級化剤で四級化反応させることなどにより得ることができる。

- ビニル芳香族炭化水素単量体の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-エチルスチレン、3-エチルスチレン、4-エチルスチレン、2-プロピルスチレン、3-プロピルスチレン、4-プロピルスチレン、2-イソプロピルスチレン、3-イソプロピルスチレン、4-イソプロピルスチレン、4-ブチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、

- 2-クロロスチレン、3-クロロスチレン、4-クロロスチレン、2-メチル- α -メチルスチレン、3-メチル- α -メチルスチレン、4-メチル- α -メチルスチレンなどが挙げられる。これらの中でも、スチレン及び α -メチルスチレンが好ましい。これらのビニル芳香族炭化水素単量体は、単独であっても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。
- 5 アクリレート単量体またはメタクリレート単量体の具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸n-アミル、(メタ)アクリル酸イソアミル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ラウリルなどが挙げられる。これらの(メタ)アクリレート単量体は、単独であっても、2種以上を
- 10 組み合わせ用いてもよい。
- 15 第4級アンモニウム塩基含有(メタ)アクリレート単量体単位は、式(I)



- [式中、 R^1 は、水素原子またはメチル基であり、 R^2 は、ハロゲンで置換されてもよい直鎖状または分岐状の炭素原子数1~3のアルキレン
- 20 基であり、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は、それぞれ独立に水素原子、または炭素原子数1~6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であり、Xは、ハロゲン原子、または炭素原子数1~6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基もしくはハロゲン原子を有していてもよく、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{PO}_3^-$ もしくは $-\text{BO}_3^-$ のいずれかを有するベンゼンもしくはナフタレ

ンである。]

で表される構造単位である。

- 特に、Xは、ハロゲン原子であるか、または炭素原子数1～6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基もしくはハロゲン原子を有しているてもよいベンゼンスルホン酸アニオンであることが好ましい。

このような第4級アンモニウム塩基含有(メタ)アクリレート単量体単位を共重合体中に導入する方法としては、例えば、次のような方法が挙げられる。

- (i) ビニル芳香族炭化水素単量体と(メタ)アクリレート単量体とN, N-二置換アミノアルキル(メタ)アクリレート単量体とを重合開始剤の存在下で共重合させた後、ハロゲン化有機化合物や酸エステル化合物などの第4級化剤を用いて、アミノ基を第4級化する方法。

- (ii) N, N-二置換アミノアルキル(メタ)アクリレート単量体を第4級アンモニウム塩化した単量体、ビニル芳香族単量体、及び(メタ)アクリレート単量体を重合開始剤の存在下で共重合させた後、有機酸またはその誘導体と反応させて塩にする方法。

(iii) ビニル芳香族単量体、(メタ)アクリレート単量体、及び第4級アンモニウム塩基含有(メタ)アクリレート単量体を重合開始剤の存在下で共重合させる方法。

- (iv) ビニル芳香族炭化水素単量体とハロゲン化アルキル(メタ)アクリレート単量体との共重合体と、ビニル芳香族炭化水素単量体とアミノ基含有(メタ)アクリレート単量体との共重合体とを混合し、ポリマー間で第4級化する方法。

- アミノ基含有(メタ)アクリレート単量体の具体例としては、ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノメチル(メタ)アクリレート、ジプロピルアミノメチル(メタ)アクリレート、ジイソプロピルアミノメチル(メタ)アクリレート、エチルメチルアミノメチ

ル（メタ）アクリレート、メチルプロピルアミノメチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノ-1-エチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノ-1-エチル（メタ）アクリレート、ジプロピルアミノ-1-エチル（メタ）アクリレートなどのN，N-二置換アミノアルキル（メタ）アクリレートを挙げることができる。アルキル基の炭素原子数は、1～3が好ましい。

第4級アンモニウム塩基含有（メタ）アクリレート単量体は、前述の $-NR_3^+ \cdot X^-$ 構造を有する（メタ）アクリレート化合物である。その具体例としては、N，N，N-トリメチル-N-（2-メタクリルオキシエチル）アンモニウムクロライド（DMC；メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド）やN-ベンジル-N，N-ジメチル-N-（2-メタクリルオキシエチル）アンモニウムクロライド（DML；メタクリル酸ジメチルアミノエチルベンジルクロライド）等が挙げられる。これらの単量体は、アミノ基含有（メタ）アクリレート単量体をハロゲン化有機化合物で変性して、ハロゲン化第4級アンモニウム塩基含有（メタ）アクリレート単量体とすることによっても調製することができる。

第4級化剤としては、ハロゲン化有機化合物や酸エステル化合物がある。ハロゲン化有機化合物としては、例えば、クロロメタン、ジクロロメタン、トリクロロメタンなどの炭素原子数1～6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキルハライド；クロロベンゼン、4-クロロトルエン、1-クロロナフタレンなどの芳香族ハライド；を挙げることができる。酸エステルとしては、例えば、メチルスルホン酸メチル、メチルスルホン酸エチルなどのアルキルスルホン酸アルキルエステル；ベンゼンスルホン酸メチルなどのベンゼンスルホン酸アルキルエステル；パラトルエンスルホン酸メチルなどのパラトルエンスルホン酸アルキルエステル；トリメチルホスフェートなどのリン酸エステル；トリメトキシボランな

どのホウ酸エステル；などが挙げられる。

- 有機酸またはその誘導体としては、メチルスルホン酸などのアルキルスルホン酸；ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸などの芳香族スルホン酸；トリメチルホスフェートなどのリン酸エステル；トリメ
5 トキシボランなどのホウ酸エステル；などが挙げられる。

- 重合方法としては、特に限定されないが、目的とする重量平均分子量を有する共重合体を得やすい点で溶液重合法が好ましい。溶剤としては、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素類；*n*-ヘキサン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素類；メタノール、エタノール、イソプロピル
10 アルコールなどのアルコール類；ニトリル類、アミン類、アミド類、複素環化合物などの含窒素有機化合物；ケトン類、カルボン酸エステル類、エーテル類、カルボン酸類などの含酸素有機化合物；塩素置換脂肪族炭化水素などの含塩素有機化合物；含硫黄有機化合物などが挙げられる。
- 重合開始剤としては、後述する重合性単量体の懸濁重合において用い
15 られるアゾ化合物、過酸化物などが用いられる。重合条件は、重合温度が通常50～200℃で、重合時間が通常0.5～20時間である。

- 各単量体の使用割合は、任意に選択することができるが、共重合体中のビニル芳香族炭化水素単量体由来の構造単位の割合は、通常70～98重量%、好ましくは75～95重量%、より好ましくは80～90重
20 量%であり、(メタ)アクリレート単量体由来の構造単位の割合は、通常1.9～29.9重量%、好ましくは4.5～24.5重量%、より好ましくは9～19重量%である。第4級アンモニウム塩基含有(メタ)アクリレート単量体単位は、通常0.1～15重量%、好ましくは0.5～10重量%、より好ましくは1～6重量%である。

25 (2) 負帯電制御樹脂

本発明で用いる負帯電制御樹脂(B)は、重量平均分子量(Mw)が1,000～100,000で、負帯電性をもたらす官能基を有する重

合体である。該重合体は、負帯電性をもたらす官能基を有する重合体であればよく、単独重合体であっても、共重合体であってもよい。負帯電制御樹脂は、負帯電性をもたらす官能基を有するビニル系単量体と、これと共重合可能な他のビニル系単量体との共重合体であることが好ましいが、重合後の変性処理により当該官能基を導入した重合体であってもよい。結着樹脂との相溶性の観点から、負帯電性をもたらす官能基を有する単量体単位とビニル芳香族炭化水素単量体単位と(メタ)アクリレート単量体単位とを含有する共重合体が特に好ましい。負帯電制御樹脂がトナー中の結着樹脂に相溶するものであると、トナーの帯電性が均一になる。負帯電制御樹脂は、重合性単量体組成物中への分散性の観点から、スチレン系単量体に溶解するものであることが好ましい。

負帯電性をもたらす官能基としては、例えば、無水マレイン酸基、カルボキシ基、硫酸残基、スルホン酸基、リン酸基などが挙げられるが、非磁性一成分現像剤用のトナーの製造には、スルホン酸基や硫酸残基が好適であり、特にスルホン酸基が好ましい。

負帯電制御樹脂の重量平均分子量は、通常1,000~100,000、好ましくは2,000~50,000、より好ましくは3,000~30,000である。重量平均分子量が大きすぎると、トナー粒子製造時のハンドリングが悪くなったり、重合性単量体組成物の液滴の大きさがバラバラになるため、粒径分布がシャープなトナー粒子を得ることが困難になる。逆に、重量平均分子量が小さすぎると、着色剤の分散性が低下したり、トナーの流動性が不十分となったり、保存性が低下したりする。負帯電制御樹脂の重量平均分子量は、THFを用いたGPCによって測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量である。

負帯電制御樹脂中の負帯電性をもたらす官能基を有する単量体由来の構造単位の割合は、通常0.1~15重量%、好ましくは0.5~10重量%であり、多くの場合、1~6重量%程度で良好な結果を得ること

ができる。この構造単位が少なすぎると、帯電能力や帯電抑制能力が低下する傾向にある。逆に、この構造単位が多すぎると、負帯電トナーの場合は、帯電量が高くなりすぎて印字濃度が低くなる傾向がみられ、正帯電トナーの場合は、帯電量が低くなりすぎてカブリなどを生じる傾向がある。

負帯電制御樹脂としては、重合性単量体組成物の液滴の分散安定性、トナーの帯電制御性や画質等の点から、スルホン酸基を有する重合体が好ましく、スルホン酸基含有（メタ）アクリレート単量体由来の構造単位と他の重合性単量体由来の構造単位とを有する共重合体がより好ましく、スルホン酸基含有（メタ）アクリルアミド単量体由来の構造単位とビニル芳香族炭化水素単量体由来の構造単位と（メタ）アクリレート単量体由来の構造単位とからなる共重合体が特に好ましい。このような共重合体は、スルホン酸基含有（メタ）アクリルアミド単量体、ビニル芳香族炭化水素単量体、及び（メタ）アクリレート単量体を重合開始剤を用いて、乳化重合、分散重合、懸濁重合、または溶液重合するなどの方法により得ることができる。これらの中でも、目的とする重量平均分子量を有する共重合体を得やすい点で溶液重合法が好ましい、重合方法としては、正帯電制御樹脂におけるのと同様の方法が採用できる。

ここで用いるビニル芳香族炭化水素単量体、及び（メタ）アクリレート単量体の具体例は、正帯電制御樹脂の場合と共通である。スルホン酸基含有（メタ）アクリルアミド単量体の具体例としては、2-アクリルアミド-1-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-n-ブタンスルホン酸、2-アクリルアミド-n-ヘキサンスルホン酸、2-アクリルアミド-n-オクタンスルホン酸、2-アクリルアミド-n-ドデカンスルホン酸、2-アクリルアミド-n-テトラデカンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-フェ

ニルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2,2,4-トリメチルペンタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルフェニルエタ
ンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-(4-クロロフェニル)プロ
パンスルホン酸、3-アクリルアミド-3-メチルブタンスルホン酸、
5 2-メタクリルアミド-n-デカンスルホン酸、4-メタクリルアミド
ベンゼンスルホン酸などのアクリルアミドアルキルスルホン酸類；2-
アクリルアミド-2-カルボキシメチルプロパンスルホン酸などのアク
リルアミドカルボキシアルキルスルホン酸類；2-アクリルアミド-2
-(2-ピリジン)プロパンスルホン酸などのアクリルアミド-複素環
10 基含有アルキルスルホン酸類；及びこれらの金属塩が挙げられる。これ
らのスルホン酸基含有（メタ）アクリルアミド単量体は、単独であって
も、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

各単量体の使用割合は、任意に選択することができるが、共重合体中
のビニル芳香族炭化水素単量体由来の構造単位の割合は、通常70～9
15 8重量%、好ましくは75～95重量%、より好ましくは80～90重
量%であり、（メタ）アクリレート単量体由来の構造単位の割合は、通
常1.9～29.9重量%、好ましくは4.5～24.5重量%、より
好ましくは9～19であり、スルホン酸基含有（メタ）アクリルアミド
単量体由来の構造単位は、通常0.1～15重量%、好ましくは0.5
20 ～10重量%、より好ましくは1～6重量%である。

(3) 各帯電制御樹脂の使用量

本発明では、正帯電制御樹脂と負帯電制御樹脂とを併用するが、その
使用割合は、静電荷像現像用トナーを正帯電性のトナーとするか、ある
いは負帯電性のトナーにするかによって異なる。正帯電トナーを得る場
25 合には、正帯電制御樹脂中の正帯電性をもたらす官能基（例えば、第4
級アンモニウム塩基）のモル当量数が、負帯電制御樹脂中の負帯電性
をもたらす官能基（例えば、スルホン酸基）のモル当量数より多くなるよ

うに、各帯電制御樹脂の使用割合を調整する。負帯電トナーを得る場合には、負帯電制御樹脂中の負帯電性をもたらす官能基のモル当量数が、正帯電制御樹脂中の正帯電性をもたらす官能基のモル当量数より多くなるように、各帯電制御樹脂の使用割合を調整する。

- 5 工業的な規模でトナーを製造する場合には、正及び負の帯電制御樹脂の間での官能基比を調整する方法が簡単である。官能基比は、「帯電制御樹脂中の官能基を有する構造単位の重量%とトナー中の該帯電制御樹脂量との積」の比として算出することができる。より具体的には、（正帯電制御樹脂中の官能基を有する構造単位の重量%）×（トナー中の正
- 10 帯電制御樹脂量）＝Aとし、（負帯電制御樹脂中の官能基を有する構造単位の重量%）×（トナー中の負帯電制御樹脂量）＝Bとすると、官能基比は、A：Bで算出することができる。各帯電制御樹脂中の官能基を有する構造単位の重量%は、重合時の官能基を有する単量体の使用割合で置き換えることができる。また、トナー中の各帯電制御樹脂量は、ト
- 15 ナー中の結着樹脂（重合性単量体）100重量部に対する該帯電制御樹脂の重量部とすることができる。

- 正帯電トナーを得る場合には、官能基比（A：B）が通常1：0.005～1：0.9、好ましくは1：0.01～1：0.8、より好ましくは1：0.05～1：0.7となるように、各帯電制御樹脂の使用割合を決定する。負帯電トナーを得る場合には、官能基比（B：A）が通常1：0.005～1：0.9、好ましくは1：0.01～1：0.8、より好ましくは1：0.05～1：0.7となるように、各帯電制御樹脂の使用割合を決定する。この官能基比において、一方の比率が小さすぎると、連続印字をした場合、帯電制御能力が不十分で、印字耐久性が
- 20 低下し、印字濃度が低下するなどの不具合を生じることがある。一方の比率が大きすぎると、帯電性が不十分となり、カブリなどの問題を生じることがある。

- 本発明では、正帯電制御樹脂と負帯電制御樹脂とを併用することにより、望ましくは前記官能基比で併用することにより、粒径分布がシャープで、流動性と保存性に優れ、低温低湿下及び高温高湿下のいずれの環境においても帯電性があまり変化せず、さらには、連続印字を行っても
- 5 画質の低下が抑制される静電荷像現像用トナーを得ることができる。

正帯電制御樹脂及び負帯電制御樹脂の合計の使用割合は、結着樹脂または結着樹脂を得るために使用する重合性単量体 100 重量部に対して、通常 0.01～15 重量部、好ましくは 0.3～10 重量部であり、多くの場合、1～5 重量部程度で良好な結果を得ることができる。

10 静電荷像現像用トナー

- 本発明のトナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤、及び帯電制御剤（前述の正及び負の帯電制御樹脂）を含有する着色粒子であればよく、その製造法によって特に制限されず、例えば、粉碎法や重合法により得ることができる。また、着色粒子の表面に樹脂被覆層を形成したコア・シェル構造を有するトナー（カプセルトナー）であってもよい。本発明のトナーは、懸濁重合法によって得られる重合法トナーであることが好適である。
- 15

- 重合法トナーは、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体、着色剤、及び帯電制御剤を含有する単量体組成物を懸濁重合することにより得ることができる。重合性単量体が重合して生成する重合体が結着樹脂となる。コア・シェル構造を有する重合法トナーは、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体、着色剤、及び帯電制御剤を含有する単量体組成物を懸濁重合することにより得られた着色粒子をコアとし、該コアの存在下にシェル用重合性単量体を懸濁重合することにより得ることができる。シェル用単量体が重合して形成される重合体層が樹脂被覆層となる。単量体組成物には、必要に応じて、離型剤、架橋性単量体、マクロモノマー、分子量調整剤、
- 20
- 25

滑剤、分散助剤などの各種添加剤を含ませることができる。

(1) 重合性単量体

本発明に用いる重合性単量体として、モノビニル系単量体を挙げる
ことができる。具体的には、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチ
5 レン等のスチレン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸；アクリル酸メ
チル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、ア
クリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタ
クリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタク
リル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ジメチ
10 ルアミノエチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルア
ミド、メタクリルアミド等のアクリル酸またはメタクリル酸の誘導体；
エチレン、プロピレン、ブチレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン；
塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル；酢
酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；ビニルメチルエー
15 テル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、
メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン；2-ビニルピリジン、
4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン等の含窒素ビニル化合物；
などが挙げられる。これらのモノビニル系単量体は、単独で用いてもよ
いし、複数の単量体を組み合わせて用いてもよい。これらモノビニル系
20 単量体のうち、スチレン系単量体と（メタ）アクリル酸の誘導体を併用
するのが好適である。

(2) 架橋性単量体

重合性単量体と共に架橋性単量体を用いると、ホットオフセット改善
に有効である。架橋性単量体は、2以上の重合可能な炭素-炭素不飽和
25 二重結合を有する単量体である。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビ
ニルナフタレン、これらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレン
グリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート

等のジエチレン性不飽和カルボン酸エステル；N，N－ジビニルアニリン、ジビニルエーテル等のジビニル化合物；3個以上のビニル基を有する化合物；などを挙げることができる。これらの架橋性単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。架橋性単量体は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.01～5重量部、好ましくは0.1～2重量部の割合で使用される。

(3) マクロモノマー

重合性単量体と共にマクロモノマーを用いると、保存性やオフセット防止性と低温定着性とのバランスを良くすることができる。マクロモノマーは、分子鎖の末端に重合可能な官能基（例えば、炭素－炭素二重結合のような不飽和基）を有する比較的長い線状分子である。マクロモノマーとしては、数平均分子量が通常1,000～30,000のオリゴマーまたはポリマーが好ましい。マクロモノマーの中でも、結着樹脂のガラス転移温度より高いガラス転移温度を有する重合体、特にスチレンとメタクリル酸エステル及び／またはアクリル酸エステルとの共重合体が好適である。マクロモノマーを使用する場合、その配合割合は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.01～10重量部、好ましくは0.03～5重量部である。

(4) 着色剤

着色剤としては、トナーの分野で用いられている各種顔料及び染料を使用することができる。黒色着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシンベースの染顔料類；コバルト、ニッケル、四三酸化鉄、酸化鉄マンガン、酸化鉄亜鉛、酸化鉄ニッケル等の磁性粒子；などを挙げることができる。カーボンブラックを用いる場合、一次粒径が20～40nmであるものを用いると良好な画質が得られ、また、トナーの環境への安全性も高まるので好ましい。カラートナー用着色剤としては、イエロ着色剤、マゼンタ着色剤、シアン着色剤などを使用することができる。具

体例としては、ネフトールイエロS、ハンザイエロG、C. I. ピグメントイエロ、C. I. バットイエロ、エオシンレーキ、C. I. ピグメントレッド、C. I. ピグメントバイオレット、C. I. バットレッド、フタロシアニンブルー、C. I. ピグメントブルー、C. I. バットブルー、C. I. アシッドブルーなどが挙げられる。着色剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.1～50重量部、好ましくは1～20重量部の割合で用いられる。

(5) 分子量調整剤

分子量調整剤としては、例えば、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；などを挙げることができる。これらの分子量調整剤は、重合開始前、あるいは重合途中に添加することができる。分子量調整剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部の割合で用いられる。

(6) 滑剤・分散助剤

着色剤のトナー粒子中への均一分散等を目的として、オレイン酸、ステアリン酸等の脂肪酸、脂肪酸とNa、K、Ca、Mg、Zn等の金属とからなる脂肪酸金属塩などの滑剤；シラン系またはチタン系カップリング剤等の分散助剤；などを使用してもよい。このような滑剤や分散剤は、着色剤の重量を基準として、通常1/1000～1/1程度の割合で使用される。

(7) 帯電制御剤

本発明は、帯電制御剤として、前述の正帯電制御樹脂と負帯電制御樹脂とを併用するが、本発明の目的を損なわない範囲内で、これら以外の帯電制御剤や帯電制御樹脂を適宜含有させてもよい。

(8) 離型剤

離型剤は、オフセット防止のために添加することが好ましい。離型剤の具体例としては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどの低分子量ポリオレフィンワックス類；分子末端酸化低分子量ポリプロピレン、分子末端をエポキシ基に置換した低分子量末端変性ポリプロピレン、及びこれらと低分子量ポリエチレンのブロックポリマー、分子末端酸化低分子量ポリエチレン、分子末端をエポキシ基に置換した低分子量ポリエチレン、及びこれらと低分子量ポリプロピレンのブロックポリマーなどの末端変性ポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホホバなどの植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトリラクトムなどの石油系ワックス及びその変性ワックス；モンタン、セレシン、オゾケライト等の鉱物系ワックス；フィッシュートロブシュワックスなどの合成ワックス；これらの混合物などが挙げられる。離型剤は、重合性単量体 100 重量部に対して、通常、0.1～40 重量部、好ましくは 0.5～20 重量部の割合で使用される。

(9) 重合開始剤

重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤が好適に用いられる。具体的には、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス-2-メチル-N-1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)等のアゾ化合物；イソブチリルパーオキシサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシサイド等のジアシルパーオキシサイド系；ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-n-プロ

ビルパーオキシジーカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジーカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジーカーボネート、ジ(2-エチルエチルパーオキシ)ジーカーボネート、ジ-メトキシブチルパーオキシジーカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ)ジーカーボネート等のパーオキシジーカーボネート類；(α, α-ビス-ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシピバレート、メチルエチルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジイソプロピルパーオキシジーカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート等の他の過氧化物類などが例示される。また、これら重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を挙げることができる。

これらのうち、油溶性ラジカル開始剤が好ましく、特に、10時間半減期の温度が40～80℃、好ましくは45～80℃で、かつ、分子量が300以下の有機過氧化物から選択される油溶性ラジカル開始剤が定着時の臭気が改善できることから好適である。重合開始剤の使用割合は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.1～10重量部である。この割合が小さすぎると重合速度が遅く、大きすぎると分子量が低くなるので好ましくない。

25 (10) 分散安定剤

本発明に用いる分散安定剤は、難水溶性金属化合物のコロイドを含有するものが好適である。難水溶性金属化合物としては、硫酸バリウム、

硫酸カルシウム、などの硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；りん酸カルシウムなどのりん酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタンなどの金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄の金属水酸化物；等を挙げることができる。これらのうち、難水溶性金属水酸化物のコロイドを含有する分散剤は、重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、画像の鮮明性が向上するので好適である。

難水溶性金属化合物のコロイドを含有する分散剤は、その製法による制限はないが、水溶性多価金属化合物の水溶液のpHを7以上に調整することによって得られる難水溶性の金属水酸化物のコロイド、特に水溶性多価金属化合物と水酸化アルカリ金属塩との水相中の反応により生成する難水溶性の金属水酸化物のコロイドを用いることが好ましい。難水溶性金属化合物のコロイドは、個数粒径分布 D_{50} （個数粒径分布の50%累積値）が $0.5\mu\text{m}$ 以下で、 D_{90} （個数粒径分布の90%累積値）が $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

分散剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.1~20重量部の割合で使用する。この割合が少なすぎると、十分な重合安定性を得ることが困難であり、重合凝集物が生成しやすくなる。逆に、この割合が多すぎると、水溶液粘度が大きくなって重合安定性が低くなる。

本発明においては、必要に応じて、水溶性高分子を含有する分散剤を用いることができる。水溶性高分子としては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等を例示することができる。本発明においては、界面活性剤を使用する必要はないが、帯電特性の環境依存性が大きくならない範囲で、懸濁重合を安定に行うために使用することができる。

(11) 重合法トナーの製造方法

1. 懸濁重合法

- 重合法トナーは、重合性単量体の重合により生成した結着樹脂と着色剤と帯電制御剤などを含有する重合体粒子である。この重合法トナーは、例えば、以下の手順により得ることができる。重合性単量体、着色剤、帯電制御剤（正及び負の帯電制御樹脂）、その他の添加剤などをビーズ
- 5 ミル等の混合機を用いて混合し、必要に応じて、メディア型湿式粉碎機などを用いて湿式粉碎し、単量体組成物を得る。単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に分散させ、攪拌し、単量体組成物の均一な液滴（体積平均粒径が $50 \sim 1000 \mu\text{m}$ 程度の一次液滴）を形成する。重合開始剤の添加時期は、早期重合を避けるため、水系分散媒
- 10 体中で液滴の大きさ均一になってからでよい。

- 水系分散媒体中に単量体組成物の液滴が分散した懸濁液に重合開始剤を添加混合し、さらに、高速回転剪断型攪拌機を用いて、液滴の粒径が目的とするトナー粒子に近い小粒径になるまで造粒する。この造粒した液滴（体積平均粒径が $1 \sim 12 \mu\text{m}$ 程度程度の二次液滴）を含有する懸
- 15 濁液を重合反応器に仕込み、通常 $5 \sim 120^\circ\text{C}$ 、好ましくは $35 \sim 95^\circ\text{C}$ の温度で懸濁重合を行う。重合温度が低すぎると、触媒活性が高い重合開始剤を用いなければならないので、重合反応の管理が困難になる。重合温度が高すぎると、低温で熔融する添加剤を含む場合、これがトナー表面にブリードし、保存性が悪くなることがある。

- 20 単量体組成物の液滴（二次液滴）の体積平均粒径及び粒径分布は、トナーの体積平均粒径や粒径分布に影響する。液滴の粒径が大きすぎると、生成するトナー粒子が大きくなり、画像の解像度が低下するようになる。液滴の粒径分布が広いと、定着温度のばらつきが生じ、カブリ、トナーフィルミングの発生などの不具合が生じるようになる。したがって、液
- 25 滴は、予定しているトナー粒子の大きさまで小さくするように造粒することが望ましい。

単量体組成物の液滴の体積平均粒径は、通常、 $1 \sim 12 \mu\text{m}$ 、好まし

くは $2 \sim 11 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $3 \sim 10 \mu\text{m}$ である。高精細な画像を得るために、特に微小なトナーとする場合には、液滴の体積平均粒径を好ましくは $2 \sim 9 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $3 \sim 8 \mu\text{m}$ 、さらには、 $3 \sim 7 \mu\text{m}$ 程度にまですることが望ましい。単量体組成物の液滴の粒径分布

5 (体積平均粒径/数平均粒径) は、通常 $1 \sim 3$ 、好ましくは $1 \sim 2.5$ 、より好ましくは $1 \sim 2$ である。特に微細な液滴を造粒する場合には、高速回転する回転子と、それを取り囲み、かつ小孔または櫛歯を有する固定子との間隙に、単量体組成物を含有する水系分散媒体を流通させる方法が好適である。

- 10 重合性単量体は、前述のモノビニル系単量体の中から 1 種以上を選択するが、定着温度を下げるには、ガラス転移温度 (T_g) が通常 80°C 以下、好ましくは $50 \sim 80^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $55 \sim 70^\circ\text{C}$ 程度の重合体を形成し得る単量体または単量体の組み合わせを選択することが好ましい。本発明において、結着樹脂を構成する共重合体の T_g は、使用
- 15 する単量体の種類と使用割合に応じて、以下の式で算出される計算値(計算 T_g) である。

$$100/T_g = W_1/T_1 + W_2/T_2 + W_3/T_3 + \cdots + W_n/T_n$$

T_g : 共重合体のガラス転移温度 (絶対温度)

$W_1, W_2, W_3 \cdots W_n$: 共重合体を構成する単量体の重量%

- 20 $T_1, T_2, T_3 \cdots T_n$: 共重合体を構成する各単量体からなるホモポリマーのガラス転移温度 (絶対温度)

n : 単量体の数

W 及び T に付した番号は、同じ単量体に関する数値であることを示す。

- 懸濁重合により、重合性単量体の重合により生成した結着樹脂と着色
- 25 剤と帯電制御剤などを含有する重合体粒子 (着色粒子) が生成する。本発明では、この着色粒子をトナーとして使用することができるが、トナーの保存性 (耐ブロッキング性)、低温定着性、定着時の熔融性などを改

善する目的で、懸濁重合によって得られた着色粒子の上に、さらに樹脂被覆層を形成して、コア・シェル構造を有するトナーとすることができる。

2. コア・シェル構造を有するトナーの製造法

- 5 コア・シェル構造の形成方法は、特に限定されないが、重合法トナーの場合には、前記着色粒子をコア粒子とし、該コア粒子の存在下にシェル用重合性単量体を重合して、コア粒子の表面に重合体層（シェル）を形成する方法が好ましい。シェル用単量体として、コア粒子を構成する重合体成分の T_g よりも高い T_g を有する重合体を形成するものを使用
- 10 すると、トナーの保存性を改善することができる。一方、コア粒子を構成する重合体成分の T_g を低く設定することにより、トナーの定着温度を下げたり、均一溶解性を改善したりすることができ、それによって、印字（複写、印刷など）の高速化やフルカラー化、OHP（オーバーヘッドプロジェクター）透過性などに好適に対応することができる。
- 15 コア及びシェルを形成するための重合性単量体としては、前述のモノビニル系単量体の中から好ましいものを適宜選択することができる。コア用重合性単量体とシェル用重合性単量体との重量比は、通常40/60～99.9/0.1、好ましくは60/40～99.5/0.5、より好ましくは80/20～99/1である。シェル用重合性単量体の割合が過小であると、保存性の改善効果が小さく、過大であると、定着温度の低減効果が小さくなる。
- 20 シェル用重合性単量体により形成される重合体の T_g は、通常50℃超過120℃以下、好ましくは60℃超過110℃以下、より好ましくは80℃超過105℃以下である。コア用重合性単量体から形成される

- 25 重合体とシェル用重合性単量体から形成される重合体との間の T_g の差は、好ましくは10℃以上、より好ましくは20℃以上、特に好ましくは30℃以上である。多くの場合、定着温度と保存性のバランスの観点

から、コア用重合性単量体として、 T_g が通常 60°C 以下、好ましくは、 $40\sim 60^{\circ}\text{C}$ の重合体を形成しうるものを選択するのが好ましい。一方、シェル用重合性単量体としては、スチレンやメチルメタクリレートなどの T_g が 80°C を越える重合体を形成する単量体を、それぞれ単独で、
5 あるいは2種以上を組み合わせ使用することが好ましい。

シェル用重合性単量体は、コア粒子の平均粒径よりも小さな液滴として重合反応系に添加することが好ましい。シェル用重合性単量体の液滴の粒径が大きすぎると、コア粒子の周囲に重合体層が均一に形成され難くなる。シェル用重合性単量体を小さな液滴とするには、シェル用重合性単量体と水系分散媒体との混合物を、例えば、超音波乳化機などを用いて、微分散処理を行い、得られた分散液を反応系に添加すればよい。シェル用重合性単量体が、 20°C の水に対する溶解度が 0.1 重量%以上の比較的水溶性の単量体（例えば、メチルメタクリレート）である場合には、コア粒子の表面に比較的速やかに移行しやすいので、微分散処理を行う必要はないが、均一なシェルを形成する上で、微分散処理を行うことが好ましい。シェル用重合性単量体が、 20°C の水に対する溶解度が 0.1 重量%未満の単量体（例えば、スチレン）の場合には、微分散処理を行うか、あるいは 20°C の水に対する溶解度が 5 重量%以上の有機溶媒（例えば、アルコール類）を反応系に加えることにより、コア
15 粒子の表面に移行しやすくすることが好ましい。
20

シェル用重合性単量体には、帯電制御剤を加えることができる。帯電制御剤としては、前述したコア粒子製造に使用すると同様のものが好ましく、使用する場合には、シェル用重合性単量体 100 重量部に対して、通常、 $0.01\sim 10$ 重量部、好ましくは $0.1\sim 5$ 重量部の割合
25 で用いられる。

コア・シェル構造の重合法トナーを製造するには、コア粒子（着色粒子）を含有する懸濁液中に、シェル用重合性単量体（その水系分散液を

含む)を一括的、または連続的もしくは断続的に添加する。シェル用重合性単量体を添加する際に水溶性のラジカル開始剤を添加することがシェルの形成する上で好ましい。水溶性ラジカル開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4，4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2，2'-アゾビス（2-アミノプロパン）二塩酸塩、2，2'-アゾビス-2-メチル-N-1，1'-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド等のアゾ系開始剤；クメンパーオキシド等の油溶性開始剤とレドックス触媒の組合せ；等を挙げるができる。水溶性ラジカル開始剤の使用量は、シェル用重合性単量体100重量部に対して、通常0.01～50重量部、好ましくは0.1～20重量部である。

シェルの平均厚みは、通常0.001～1.0 μm 、好ましくは0.003～0.5 μm 、よりに好ましくは0.005～0.2 μm である。シェル厚みが大きすぎると定着性が低下し、小さすぎると保存性が低下する。

15 重合法トナーのコア粒子径、及びシェルの厚みは、電子顕微鏡により観察できる場合は、その観察写真から無作意に選択した粒子の大きさ及びシェル厚みを直接測ることにより得ることができ、電子顕微鏡でコアとシェルとを観察することが困難な場合は、コア粒子の粒径と、シェルを形成する重合性単量体の使用量から算定することができる。

20 (12) トナー

本発明の静電荷像現像用トナー（コア・シェル構造のものを含む）の体積平均粒径は、通常1～12 μm 、好ましくは2～11 μm 、より好ましくは3～10 μm である。解像度を高めて極めて高精細な画像を得る場合には、トナーの体積平均粒径を好ましくは2～9 μm 、より好ましくは3～8 μm 、特に好ましくは3～7 μm にまで小さくすることが特に望ましい。本発明のトナーの体積平均粒径（ d_v ）／個数平均粒径（ d_p ）で表される粒径分布は、通常1.7以下、好ましくは1.5以

下、より好ましくは1.4以下である。トナーの体積平均粒径が大きすぎると、解像度が低下しやすくなる。トナーの粒径分布が大きいと、大粒径のトナーの割合が多くなり、解像度が低下しやすくなる。

本発明のトナーは、長径(d_l)と短径(d_s)との比(d_l/d_s)
5 で表される球形度が、好ましくは1~1.3、より好ましくは1~1.2の実質的に球形であることが好ましい。実質的に球形のトナーを非磁性一成分現像剤として用いると、感光体上のトナー像の転写材への転写効率が向上する。このような球形のトナーは、懸濁重合法により得ることができる。

10 本発明のトナーの個数粒径分布の標準偏差は、通常、1.8以下、好ましくは1.3~1.8、より好ましくは1.4~1.7である。この標準偏差が大きすぎると、印字枚数が多くなるにつれて、流動性が低下し、画像にカブリが増加したり、カスレが発生しやすくなる。個数%、体積%、及び標準偏差は、マルチサイザー(コールター社製)により測定した値である。このようなトナーは、懸濁重合により粒径分布が小さな重合法トナーとして得られるが、必要に応じて、懸濁重合後に分級処理を行って大粒径及び小粒径の粒子を除去してもよい。

保存性と低温定着性とのバランスを高め、かつ、極めて高精査な画像を得るには、

- 20 (a) 体積平均粒径が $2 \sim 9 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 8 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $3 \sim 7 \mu\text{m}$ 、
(b) 個数粒径分布の標準偏差が1.8以下、好ましくは1.7以下、
(c) 粒子の長径(d_l)と短径(d_s)との比(d_l/d_s)で表される球形度が1~1.3、好ましくは1~1.2、
25 (d) 体積平均粒径(d_v)と数平均粒径(d_p)との比(d_v/d_p)で表される粒径分布が1.7以下、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.4以下のコア・シェル構造を有する重合法トナーであるこ

とが特に好ましい。

(13) 非磁性一成分現像剤

本発明のトナーを非磁性一成分現像剤として使用する場合には、必要に応じて外添剤を混合することができる。外添剤としては、流動化剤や

5 研磨剤などとして作用する無機粒子や有機樹脂粒子が挙げられる。

無機粒子としては、シリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムなどが挙げられる。有機樹脂粒子としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレン-アクリル酸エステル共重合体粒子、コアがメタクリル酸エステル共重合体でシェルがスチレン重合体で形成されたコア・シェル型粒子などが挙げられる。

これらのうち、酸化チタン、特に電気抵抗が $100\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である導電性酸化チタンは、耐久時の帯電の安定性の観点から好ましい。流動性と研磨性の観点からは、無機酸化物粒子、特に二酸化ケイ素が好ましい。外添剤は、2種以上を組み合わせる用いてもよい。外添剤を組み合わせる場合には、平均粒子径の異なる2種の無機酸化物粒子と金属酸化物とを組み合わせる方法が好適である。例えば、大粒径と小粒径のシリカと導電性酸化チタンとを併用すると、フィルミング防止効果が得られる。平均粒径の異なる無機酸化物粒子としては、平均粒径5～20 nm、好ましくは7～18 nmの粒子と、平均粒径20 nm超過、好ましくは30 nm～1 μm の粒子との組み合わせを挙げることができる。平均粒径の異なる無機酸化物粒子は、通常1：5～5：1、好ましくは3：10～10：3の重量比で使用される。

25 無機微粒子表面を疎水化処理することができ、疎水化処理された二酸化ケイ素粒子が特に好適である。外添剤の量は、特に限定されないが、トナー粒子100重量部に対して、合計量で通常0.1～6重量部であ

る。外添剤をトナー粒子に付着させるには、通常、トナーと外添剤とをヘンシェルミキサーなどの混合機に入れて攪拌する。

〔実施例〕

- 以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部及び％は、特に断りのない限り重量基準である。

物性及び特性は、以下の方法により評価した。

(1) 重量平均分子量 (M_w)

- 第4級アンモニウム塩基含有重合体及びスルホン酸基含有重合体の重量平均分子量 (M_w) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) 法により、ポリスチレン換算値として求めた。GPC法による測定条件は、次のとおりである。

① 試料調製

- 重合体約10mgを5mlのテトラヒドロフラン (THF) に溶解し、25℃で16時間放置後、孔径0.45μmのメンブランフィルターで濾過して、試料とした。

② 測定条件

温度=35℃、溶媒=THF、流速=1.0ml/min、濃度=0.2wt%、試料注入量=100μl。

③ カラム

昭和電工 (株) 製、ショウデックスGPC KF806M (30cm×2本) を用いた。

(2) 粒径

- 液滴の体積平均粒径 (d_v)、及び体積平均粒径と個数平均粒径 (d_p) との比 (d_v/d_p) で表される粒径分布は、SALD粒径分布測定装置 (2000A型、島津製作所製) により測定した。重合体粒子の体積平均粒径 (d_v)、体積平均粒径と個数平均粒径 (d_p) との比 (d

v/dp)で表される粒径分布、5 μm 以下の粒子の個数%、12 μm 以上の粒子の体積%、及び個数分布の標準偏差は、マルチサイザー(コールター社製)により測定した。マルチサイザーによる測定は、アパーチャー径=100 μm 、媒体=イソトン II、濃度=10%、測定粒子個数=550,000個の条件で行った。

(3) 球形度

走査型電子顕微鏡でトナーの写真を撮り、その写真をネクスス9000型の画像処理装置で読み込み、トナーの長径 r_l と短径 r_s との比(r_l/r_s)を測定し、球形度とした。このときのトナーの測定個数は、10100個であった。

(4) シェル厚み

シェルの厚みが厚ければ、マルチサイザーや電子顕微鏡で測定可能であるが、シェルの厚みが薄い今回の場合は、以下の式を用いて算定した。

$$x = r (1 + s / 100 \rho)^{1/3} - r$$

15 ただし、 r =シェル用単量体添加前のコア粒径(マルチサイザーの体積粒径: μm)の半径、 x =シェル厚み(μm)、 s =コア用単量体100重量部に対するシェル用単量体の添加部数、 ρ =シェル重合体の密度(g/cm^3)である。 ρ は、1.0 g/cm^3 として、 x の値を算出した。

20 (5) 流動性

目開きが各々150 μm 、75 μm 、及び45 μm の3種の篩をこの順に上から重ね、一番上の篩上に測定するトナーを4g精秤して載せる。次いで、この重ねた3種の篩を粉体測定機(細川ミクロン社製;商品名「REOSTAT」)を用いて、振動強度4の条件で15秒間振動した
25 後、各篩上に残ったトナーの重量を測定する。各測定値を以下の式①、②、及び③に入れて、 a 、 b 、及び c の値を求め、次に、これらの値を式④に入れて、流動性の値を算出する。1サンプルにつき3回測定し、

その平均値を求めた。

$$\textcircled{1} a = [(150 \mu\text{m 篩に残ったトナー重量(g)}) / 4 \text{ g}] \times 100$$

$$\textcircled{2} b = [(75 \mu\text{m 篩に残ったトナー重量(g)}) / 4 \text{ g}] \times 100 \times 0.6$$

$$\textcircled{3} c = [(45 \mu\text{m 篩に残ったトナー重量(g)}) / 4 \text{ g}] \times 100 \times 0.2$$

$$5 \quad \textcircled{4} \text{流動性 (\%)} = 100 - (a + b + c)$$

(6) 保存性

トナーを密閉可能な容器に入れて、密閉した後、該容器を 55℃の温度に設定した恒温水槽中に沈める。一定時間経過した後、恒温水槽から容器を取り出し、容器内のトナーを 42 メッシュの篩上に移す。この際、
10 容器内でのトナーの凝集構造を破壊しないように、容器内からトナーを静かに取り出し、かつ、注意深く篩上に移す。この篩を、前記の粉体測定機を用いて、振動強度 4.5 の条件で、30 秒間振動した後、篩上に残ったトナーの重量を測定し、凝集トナーの重量とした。全トナーに対する凝集トナーの重量割合（重量%）を算出した。1 サンプルにつき 3
15 回測定し、その平均値を保存性の指標とした。

(7) 帯電量

低温／低湿（L／L；温度 10℃、相対湿度 20%）、常温／常湿（N／N；温度 23℃、相対湿度 50%）、及び高温／高湿（H／H；温度 35℃、相対湿度 80%）の各環境条件下で、非磁性一成分現像方式の
20 プリンター（20 枚機）にトナーを入れ、1 昼夜放置後、ハーフトーンの印字パターンを 5 枚印字し、その後、現像ロール上のトナーを吸引式帯電量測定装置に吸引して、帯電量と吸引量から単位重量当たりの帯電量を測定した。環境条件の変化に伴う帯電量の変化から、トナーの帯電性の環境依存性を評価することができる。

25 (8) 定着温度

市販の非磁性一成分現像方式のプリンター（12 枚機）の定着ロール部の温度を変化できるように改造したプリンターを用いて、定着試験を

- 行った。定着試験は、改造プリンターの定着ロールの温度を変化させて、各温度でのトナーの定着率を測定し、温度－定着率の関係を求めた。定着率は、改造プリンターで印刷した試験用紙における黒ベタ領域の、粘着テープ剥離操作前後の画像濃度の比率から計算した。すなわち、粘着
- 5 テープ剥離前の画像濃度を I D 前、剥離後の画像濃度を I D 後とすると、定着率は、次式から算出することができる。

$$\text{定着率} = (\text{I D 後} / \text{I D 前}) \times 100$$

- ここで、粘着テープ剥離操作とは、試験用紙の測定部分に粘着テープ（住友スリーエム社製スコッチメンディングテープ 810-3-18）
- 10 を貼り、一定圧力で押圧して付着させ、その後、一定速度で紙に沿った方向に粘着テープを剥離する一連の操作である。また、画像濃度は、マクベス社製の反射式画像濃度測定機を用いて測定した。この定着試験において、定着率が 80 % の定着ロール温度をトナーの定着温度と評価した。

15 (9) オフセット温度

定着試験と同様に定着ロールの温度を変えて黒ベタ部を印字し、オフセットが発生した定着ロールの温度を測定した。

(10) 画質の環境依存性

次の 2 つの方法により、トナーの画質の環境依存性を評価した。

20 ①連続印字枚数

- 前述の改造プリンターを用いて、高温／高湿（H／H；温度 35℃、相対湿度 80 %）及び低温／低湿（L／L；温度 10℃、相対湿度 20 %）の各環境条件下で、初期から連続印字を行い、反射濃度計（マクベス製）で印字濃度が 1.3 以上で、かつ、白色度計（日本電色製）で測定した
- 25 非画像部のカブリが 15 % 以下の画質を維持できる連続印字枚数を調べた。カブリは、印字後の白色度を B、印字前の白色度を A とすると、次式から算出することができる。

$$\text{カブリ} = [(B - A) / A] \times 100$$

②印字濃度 (ID) 及びカブリ

- 前述の改造プリンターを用いて、高温／高湿 (H／H；温度 35℃、
相対湿度 80%) 及び低温／低湿 (L／L；温度 10℃、相対湿度 20%)
5 の各環境条件下で、初期から連続印字を行い、1,000 枚の連続印字
後、反射濃度計 (マクベス製) で印字濃度 (ID) を測定し、白色度計
(日本電色製) で非画像部のカブリを測定した。

(11) 画質の耐久性

- 前述の改造プリンターを用いて、常温／常湿 (N／N；温度 23℃、
10 相対湿度 50%) の環境条件下で、初期から連続印字を行い、反射濃度
計 (マクベス製) で印字濃度が 1.3 以上で、かつ、白色度計 (日本電
色製) で測定した非画像部のカブリが 15% 以下の画質を維持できる連
続印字枚数を調べた。

(12) 解像度

- 15 600 dpi の市販プリンターを用い、1ドットのラインと1ドット
のホワイトライン、2ドットのラインと2ドットのホワイトラインを印
字し、印字した画像を光学顕微鏡で観察した。解像度は、以下の基準で
評価した。

○：1ドットのライン及び1ドットのホワイトラインが再現されている。

- 20 △：1ドットのライン及び1ドットのホワイトラインは再現されておら
ず、2ドットのライン及び2ドットのホワイトラインが再現されて
いる。

×：2ドットのライン及び2ドットのホワイトラインが再現されてい
ない。

25 [実施例 1]

1. 第4級アンモニウム塩基含有共重合体 (A₁) (正帯電制御樹脂) の合成
スチレン 89%、n-ブチルアクリレート 9%、及びN-ベンジルー

N, N-ジメチル-N-(2-メタクリルオキシエチル)アンモニウムクロライド2%からなる重合性単量体100部をトルエン900部中に投入し、アゾビスジメチルバレロニトリル4部の存在下、80℃で8時間反応させた。反応終了後、トルエンを減圧留去して、第4級アンモニウム塩基含有共重合体(A₁)(Mw=25,000)を得た。

2. スルホン酸基含有共重合体(B₁)(負帯電制御樹脂)の合成

スチレン90.5%、n-ブチルアクリレート9%、及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸0.5%からなる重合性単量体100部をトルエン900部中に投入し、アゾビスジメチルバレロニトリル4部の存在下、80℃で8時間反応させた。反応終了後、トルエンを減圧留去して、スルホン酸基含有共重合体(B₁)(Mw=16,000)を得た。

3. スチレン/離型剤分散液の調製

スチレン90部と離型剤(シュウマン・サゾール社製;商品名「パラフrint・スプレー30」、フィッシャートロップシュワックス)10部とをメディア型湿式粉碎機を用いて湿式粉碎し、離型剤が均一に分散された固形分濃度10%のスチレン/離型剤分散液を調製した。この分散液中の離型剤の粒径をSALD-2000J(島津製作所製)を用いて測定したところ、D₅₀が3.2μmであった。

4. 単量体組成物の調製

前記スチレン/離型剤分散液20部(組成:離型剤2部、スチレン18部)、スチレン65部、及びn-ブチルアクリレート17部を混合し、ここにカーボンブラック(三菱化学社製、商品名: #25B)7部、第4級アンモニウム塩基含有共重合体(A₁)2部、スルホン酸基含有共重合体(B₁)1部、t-ドデシルメルカプタン1.5部、及びジビニルベンゼン0.6部を加え、攪拌、混合した後、メディア型分散機により均一分散した。次いで、そこに重合開始剤としてt-ブチルパーオキシ-

2-エチルヘキサノエート（日本油脂社製）5部を溶解させて、単量体組成物を得た。

5. 分散安定剤を含有する水系分散媒体の調製

- イオン交換水250部に塩化マグネシウム（水溶性多価金属塩）9.5部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム4.8部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド（難水溶性の金属水酸化物コロイド）分散液を調製した。

6. 懸濁重合

- 前記水酸化マグネシウムコロイド分散液に前記単量体組成物を投入し、TK式ホモミキサーを用いて12,000rpmの回転数で高剪断攪拌して、液滴を造粒した。単量体組成物の液滴を含有する水分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、90℃で重合反応を開始させた。重合反応を8時間継続した後、反応を停止し、生成重合体粒子を含有する水分散液（pH=11）を得た。

- この水分散液を攪拌しながら、硫酸で洗浄（25℃、10分間）して、pHを約5.5に調整した。次いで、水分散液を濾過、脱水し、脱水後、洗浄水を振りかけて水洗浄を行った。その後、乾燥器（45℃）にて2昼夜乾燥を行い、重合体粒子を回収した。

7. 非磁性一成分現像剤の調製

- 前記で得た重合体粒子100部に、酸化スズ／酸化チタン／酸化アンチモン混合物（チタン工業製、商品名「EC300」）0.3部、コロイダルシリカ（クラリアント社製、商品名「HVK2150」）0.6部、及びコロイダルシリカ（日本アエロジル社製、商品名「NEA50」）1部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して、体積平均粒径（ d_v ）が9.6 μm の非磁性一成分現像剤（トナー）を得た。このトナーを用いて画質の評価を行ったところ、高温／高湿（H／H）下で13,000枚、低温／低湿（L／L）下で9,000枚、そして、耐久性試

験で19,000枚までの各連続印字で、印字濃度及びカブリが規定値以下であった。結果を表1に示す。

〔実施例2〕

実施例1の「4. 単量体組成物の調製」工程において、スルホン酸基含有共重合体(B₁)の添加量を1部から3部に変更したこと以外は、実施例1と同様にしてトナーを得た。このトナーを用いて画質の評価を行ったところ、高温/高温(H/H)下で11,000枚、低温/低温(L/L)下で11,000枚、耐久性試験で23,000枚までの各連続印字で、印字濃度及びカブリが規定値以下であった。結果を表1に示す。

10 〔比較例1〕

実施例1の「4. 単量体組成物の調製」工程において、スルホン酸基含有共重合体(B₁)を使用しなかったこと以外は、実施例1と同様にしてトナーを得た。このトナーを用いて画質の評価を行ったところ、高温/高温(H/H)下で5,000枚、低温/低温(L/L)下で2,000枚、耐久性試験で8,000枚までの各連続印字で、印字濃度及びカブリが規定値以下であったが、その後、いずれも規定値を越えた。結果を表1に示す。

〔比較例2〕

実施例1の「4. 単量体組成物の調製」工程において、スルホン酸基含有共重合体(B₁)の代わりに、負帯電制御剤としてスピロンブラックTRH(商品名、保土ヶ谷化学社製)0.3部を使用したこと以外は、実施例1と同様にしてトナーを得た。このトナーを用いて画質の評価を行ったところ、高温/高温(H/H)下で5,000枚、低温/低温(L/L)下で4,000枚、耐久性試験で9,000枚までの各連続印字で、印字濃度及びカブリが規定値以下であったが、その後、いずれも規定値を越えた。結果を表1に示す。

表 1

| | 実 施 例 | | 比 較 例 | |
|--------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | 1 | 2 | 1 | 2 |
| 正帯電制御樹脂 (A) | | | | |
| 重量平均分子量 | 2.5×10^4 | 2.5×10^4 | 2.5×10^4 | 2.5×10^4 |
| 官能基重量% | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 添加重量部 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 負帯電制御樹脂 (B) | | | | スピロンブ ラックTRH |
| 重量平均分子量 | 1.6×10^4 | 1.6×10^4 | — | |
| 官能基重量% | 0.5 | 0.5 | — | |
| 添加重量部 | 1 | 3 | — | 0.3 |
| 官能基比 | 1 : 0.125 | 1 : 0.375 | — | — |
| トナー | | | | |
| 体積平均粒径 (μm) | 9.6 | 9.5 | 9.7 | 9.4 |
| 粒径分布 (dv/dp) | 1.31 | 1.35 | 1.33 | 1.56 |
| 球形度 (dl/ds) | 1.15 | 1.12 | 1.16 | 1.14 |
| トナー特性 | | | | |
| 流動性 | 85 | 81 | 70 | 55 |
| 保存性 | 2.0 | 1.5 | 2.2 | 2.6 |
| 帯電量 ($\mu\text{C/g}$) | | | | |
| H/H | +33 | +30 | +38 | +30 |
| N/N | +36 | +32 | +42 | +33 |
| L/L | +38 | +34 | +45 | +36 |
| 画質 | | | | |
| 環境依存性 (枚) | | | | |
| H/H | 13,000 | 11,000 | 5,000 | 5,000 |
| L/L | 9,000 | 11,000 | 2,000 | 4,000 |
| 耐久性 (枚) | 19,000 | 23,000 | 8,000 | 9,000 |

(脚注)

- (1) 官能基重量%：第4級アンモニウム塩基含有共重合体（正帯電制御樹脂）中での第4級アンモニウム塩基含有メタアクリレート単量体由来の構造単位の割合（重量%）、またはスルホン酸基含有共重合体
5 （負帯電制御樹脂）中でのスルホン酸基含有アクリルアミド単量体由来の構造単位の割合（重量%）である。
- (2) 添加重量部：トナー用単量体100重量部に対する正または負帯電制御樹脂の割合である。
- (3) 官能基比：正帯電制御樹脂及び負帯電制御樹脂のそれぞれについて、
10 （官能基重量%）×（添加重量部）を算出し、両者の比（官能基比）を求めた。この場合、トナーと同じ帯電極性を示す帯電制御樹脂の（官能基重量%）×（添加重量部）値を1として、官能基比を示した。
- (4) d_v/d_p ：トナー粒子の体積平均粒径（ d_v ）と個数平均粒径
15 （ d_p ）との比である。

上記脚注(1)～(4)は、以下の表においても同じである。

[実施例3]

- (1) 実施例1の正帯電制御樹脂及び負帯電制御樹脂の各合成法と同様に
にして、第4級アンモニウム塩基含有共重合体(A₂)〔MW=25,0
20 00；スチレン／*n*-ブチルアクリレート／*N*-ベンジル-*N*,*N*-ジメチル-*N*-(2-メタクリルオキシエチル)アンモニウムクロライド
=85／9／6（仕込み重量比）〕、及びスルホン酸基含有共重合体(B₂)
〔MW=15,000；スチレン／*n*-ブチルアクリレート／2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸=88／11／1（仕込み
25 重量比）〕を合成した。
- (2) 実施例1の「4. 単量体組成物の調製」工程において、正帯電制御樹脂として第4級アンモニウム塩基含有共重合体(A₂)2部、及び負

帯電制御樹脂としてスルホン酸基含有共重合体(B₂)2部を用いたこと
以外は、実施例1と同様にしてトナーを得た。このトナーを用いて画質
の評価を行ったところ、高温/高湿(H/H)下で14,000枚、低
温/低湿(L/L)下で10,000枚、耐久性試験で19,000枚
5 までの各連続印字で、印字濃度及びカブリが規定値以下であった。結果
を表2に示す。

〔実施例4〕

スルホン酸基含有共重合体(B₂)の使用量を2部から5部に変えたこ
と以外は、実施例3と同様にしてトナーを得た。このトナーを用いて画
10 質の評価を行ったところ、高温/高湿(H/H)下で12,000枚、
低温/低湿(L/L)下で13,000枚、耐久性試験で23,000
枚までの各連続印字で、印字濃度及びカブリが規定値以下であった。結
果を表2に示す。

〔実施例5〕

15 スルホン酸基含有共重合体(B₂)の使用量を2部から8部に変えたこ
と以外は、実施例3と同様にしてトナーを得た。このトナーを用いて画
質の評価を行ったところ、高温/高湿(H/H)下で10,000枚、
低温/低湿(L/L)下で12,000枚、耐久性試験で22,000
枚までの各連続印字で、印字濃度及びカブリが規定値以下であった。結
20 果を表2に示す。

〔比較例3〕

スルホン酸基含有共重合体(B₂)を用いなかったこと以外は、実施例
3と同様にしてトナーを得た。このトナーを用いて画質の評価を行った
ところ、高温/高湿(H/H)下で6,000枚、低温/低湿(L/L)
25 下で2,000枚、耐久性試験で7,000枚までの各連続印字で、印
字濃度及びカブリが規定値以下であったが、その後、規定値を越えた。
結果を表2に示す。

表 2

| | 実 施 例 | | | 比較例 |
|---|--|--|--|---|
| | 3 | 4 | 5 | 3 |
| 正帯電制御樹脂(A) 重量平均分子量 官能基重量% 添加重量部 | 2.5×10^4 6 2 | 2.5×10^4 6 2 | 2.5×10^4 6 2 | 2.5×10^4 6 2 |
| 負帯電制御樹脂(B) 重量平均分子量 官能基重量% 添加重量部 | 1.5×10^4 1 2 | 1.5×10^4 1 5 | 1.5×10^4 1 8 | — — — |
| 官能基比 | 1 : 0.167 | 1 : 0.42 | 1 : 0.67 | — |
| トナー 体積平均粒径 (μm) 粒径分布 (dv/dp) 球形度 (dl/ds) | 9.4 1.34 1.12 | 9.7 1.36 1.18 | 9.5 1.38 1.16 | 9.6 1.40 1.15 |
| トナー特性 流動性 保存性 帯電量 ($\mu\text{C/g}$) H/H N/N L/L 画質 環境依存性 (枚) H/H L/L 耐久性 (枚) | 83 2.6 +42 +44 +46 14,000 10,000 19,000 | 86 3.2 +34 +37 +40 12,000 13,000 23,000 | 90 3.0 +30 +33 +36 10,000 12,000 22,000 | 65 6.8 +58 +62 +66 6,000 2,000 7,000 |

[実施例6]

- (1) 実施例1の正帯電制御樹脂及び負帯電制御樹脂の各合成法と同様に、第4級アンモニウム塩基含有共重合体(A₃)〔MW=20,000; スチレン/n-ブチルアクリレート/N-ベンジル-N,N-ジメチル-N-(2-メタクリルオキシエチル)アンモニウムクロライド=89/9/2(仕込み重量比)〕、及びスルホン酸基含有共重合体(B₃)〔MW=15,000; スチレン/n-ブチルアクリレート/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸=86/9/5(仕込み重量比)〕を合成した。
- 10 (2) スチレン90部と離型剤(シュウマン・サゾール社製; 商品名「パラフrint・スプレー30」)10部をメディア型湿式粉碎機を用いて湿式粉碎し、離型剤が均一に分散された固形分濃度10%のスチレン/離型剤分散液を調製した。この分散液中の離型剤の粒径をSALD-2000J(島津製作所社製)で測定したところ、D₅₀が2.8μmで
- 15 あった。
- (3) 実施例1の「4. 単量体組成物の調製」工程において、スチレン/離型剤分散液として上記(2)のスチレン/離型剤分散液20部(組成: 離型剤2部、スチレン18部)、正帯電制御樹脂として第4級アンモニウム塩基含有共重合体(A₃)1部、及び負帯電制御樹脂としてスル
- 20 ホン酸基含有共重合体(B₃)を5部を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてトナーを得た。このトナーを用いて画質の評価を行ったところ、高温/高湿(H/H)下で13,000枚、低温/低湿(L/L)下で10,000枚、耐久性試験で20,000枚までの各連続印字で、印字濃度及びカブリが規定値以下であった。結果を表3に示す。

25 [実施例7]

- (1) 実施例1の正帯電制御樹脂及び負帯電制御樹脂の各合成法と同様に、第4級アンモニウム塩基含有共重合体(A₄)〔MW=20,0

00 ; スチレン / n - ブチルアクリレート / N - ベンジル - N , N - ジ
メチル - N - (2 - メタクリルオキシエチル) アンモニウムクロライド
= 85 / 10 / 5 (仕込み重量比) } 、 及びスルホン酸基含有共重合体
(B₄) [Mw = 20,000 ; スチレン / n - ブチルアクリレート / 2
5 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸 = 85 / 5 / 10 (仕
込み重量比) } を合成した。

(2) 正帯電制御樹脂として 4 級アンモニウム塩基含有共重合体 (A₄) 0 .
5 部、負帯電制御樹脂としてスルホン酸基含有共重合体 (B₄) 2 部を用
いたこと以外は、実施例 6 と同様にしてトナーを得た。このトナーを用
10 いて画質の評価を行ったところ、高温 / 高湿 (H / H) 下で 13,000
枚、低温 / 低湿 (L / L) 下で 11,000 枚、耐久性試験で 21,
000 枚までの各連続印字で、印字濃度及びカブリが規定値以下であっ
た。結果を表 3 に示す。

[実施例 8]

15 (1) 実施例 1 の正帯電制御樹脂及び負帯電制御樹脂の各合成法と同様
にして、第 4 級アンモニウム塩基含有共重合体 (A₅) [Mw = 15,000 ; スチレン / n - ブチルアクリレート / N - ベンジル - N , N - ジ
メチル - N - (2 - メタクリルオキシエチル) アンモニウムクロライド
= 83 / 16.8 / 0.2 (仕込み重量比) } 、 及びスルホン酸基含有
20 共重合体 (B₅) [Mw = 20,000 ; スチレン / n - ブチルアクリレー
ト / 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸 = 83 / 12
/ 5 (仕込み重量比) } を合成した。

(2) 正帯電制御樹脂として 4 級アンモニウム塩基含有共重合体 (A₅) 3
部、負帯電制御樹脂としてスルホン酸基含有共重合体 (B₅) 1 部を用い
25 たこと以外は、実施例 6 と同様にしてトナーを得た。このトナーを用い
て画質の評価を行ったところ、高温 / 高湿 (H / H) 下で 13,000
枚、低温 / 低湿 (L / L) 下で 12,000 枚、耐久性試験で 23,0

00枚までの各連続印字で、印字濃度及びカブリが規定値以下であった。
結果を表3に示す。

〔実施例9〕

(1) 実施例1の正帯電制御樹脂及び負帯電制御樹脂の各合成法と同様
5 にして、第4級アンモニウム塩基含有共重合体(A₆)〔MW=15,000；スチレン／n-ブチルアクリレート／N-ベンジル-N,N-ジメチル-N-(2-メタクリルオキシエチル)アンモニウムクロライド=83／16.5／0.5（仕込み重量比）〕、及びスルホン酸基含有共重合体(B₆)〔Mw=10,000；スチレン／n-ブチルアクリレート／2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸=83／14
10 ／3（仕込み重量比）〕を合成した。

(2) 正帯電制御樹脂として4級アンモニウム塩基含有共重合体(A₆)3部、負帯電制御樹脂としてスルホン酸基含有共重合体(B₆)3部を用いたこと以外は、実施例6と同様にしてトナーを得た。このトナーを用い
15 て画質の評価を行ったところ、高温／高湿（H／H）下で13,000枚、低温／低湿（L／L）下で10,000枚、耐久性試験で20,000枚までの各連続印字で、印字濃度及びカブリが規定値以下であった。
結果を表3に示す。

表 3

| | 実 施 例 | | | |
|---|--|--|--|--|
| | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 負帯電制御樹脂(B) 重量平均分子量 官能基重量% 添加重量部 | 1.5×10^4 5 5 | 2.0×10^4 10 2 | 2.0×10^4 5 1 | 1.0×10^4 3 3 |
| 正帯電制御樹脂(A) 重量平均分子量 官能基重量% 添加重量部 | 2.0×10^4 2 1 | 2.0×10^4 5 0.5 | 1.5×10^4 0.2 3 | 1.5×10^4 0.5 3 |
| 官能基比 | 1 : 0.08 | 1 : 0.125 | 1 : 0.12 | 1 : 0.17 |
| トナー 体積平均粒径 (μm) 粒径分布 (dv/dp) 球形度 (dl/ds) | 7.3 1.34 1.12 | 7.5 1.35 1.14 | 7.2 1.33 1.18 | 7.5 1.33 1.17 |
| トナー特性 流動性 保存性 帯電量 ($\mu\text{C/g}$) H/H N/N L/L 画質 環境依存性 (枚) H/H L/L 耐久性 (枚) | 87 0.2 -50 -53 -55 13,000 10,000 20,000 | 88 0.2 -42 -43 -47 13,000 11,000 21,000 | 88 0.2 -26 -29 -31 13,000 12,000 23,000 | 90 0.2 -24 -26 -29 13,000 10,000 20,000 |

[比較例 4]

第 4 級アンモニウム塩基含有共重合体(A₃)を用いなかったこと以外は実施例 6 と同様にしてトナーを得た。このトナーを用いて画質の評価を行ったところ、高温／高湿（H／H）下で 5, 0 0 0 枚、低温／低湿（L／L）下で 2, 0 0 0 枚、耐久性試験で 6, 0 0 0 枚までの各連続印字で、印字濃度及びカブリが規定値以下であったが、その後、規定値を越えた。結果を表 4 に示す。

[比較例 5]

第 4 級アンモニウム塩基含有共重合体(A₃)の代わりに、帯電制御剤として「ボントロン N 0 1」（商品名、オリエント化学社製）0. 3 部を用いたこと以外は実施例 6 と同様にしてトナーを得た。このトナーを用いて画質の評価を行ったところ、高温／高湿（H／H）下で 5, 0 0 0 枚、低温／低湿（L／L）下で 6, 0 0 0 枚、耐久性試験で 8, 0 0 0 枚までの各連続印字で、印字濃度及びカブリが規定値以下であったが、その後、規定値を越えた。結果を表 4 に示す。

表 4

| | 比 較 例 | |
|---|---|---|
| | 4 | 5 |
| 負帯電制御樹脂(B) 重量平均分子量 官能基重量% 添加重量部 | 1.5×10^4 5 5 | 1.5×10^4 5 5 |
| 正帯電制御樹脂(A) 重量平均分子量 官能基重量% 添加重量部 | — — — | ボントロン N O 1 0.3 |
| 官能基比 | — | — |
| トナー 体積平均粒径 (μm) 粒径分布 (dv/dp) 球形度 (dl/ds) | 6.96 1.34 1.17 | 7.1 1.56 1.19 |
| トナー特性 流動性 保存性 帯電量 ($\mu\text{C/g}$) H/H N/N L/L 画質 環境依存性 (枚) H/H L/L 耐久性 (枚) | 68 3.6 — -37 -41 -45 — 5,000 2,000 6,000 | 86 1.8 — -32 -36 -40 — 5,000 6,000 8,000 |

[実施例 10]

(i) 第4級アンモニウム塩基含有共重合体(A₇) (正帯電制御樹脂) の合成

- 5 スチレン88%、*n*-ブチルアクリレート10%、及びメタクリル酸ジメチルアミノエチルベンジルクロライド2%からなる重合性単量体100部をトルエン900部中、アゾビスジメチルバレロニトリル4部の存在下、80℃で8時間反応させた。反応後、減圧蒸留によりトルエンを除去して、第4級アンモニウム塩基含有共重合体(A₇) (M_w=10,000)を得た。

10 (ii) スルホン酸基含有共重合体(B₇) (負帯電制御樹脂) の合成

- スチレン85%、*n*-ブチルアクリレート10%、及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸5%からなる重合性単量体100部をトルエン900部中、アゾビスジメチルバレロニトリル4部の存在下、80℃で8時間反応させた。反応後、凍結乾燥によりトルエンを
15 除去して、スルホン酸基含有共重合体(B₇) (M_w=12,000)を得た。

(iii) コア用重合性単量体組成物の調製

- スチレン80.5部と*n*-ブチルアクリレート19.5部からなるコア用重合性単量体(得られる共重合体の計算T_g=55℃)、ジペンタ
20 エリスリトールヘキサミリステート10部、ジビニルベンゼン0.3部、カーボンブラック(三菱化学社製、商品名#25B)7部、第4級アンモニウム塩基含有共重合体(A₇)2部、及びスルホン酸基含有共重合体(B₇)0.2部を攪拌、混合した後、メディア型湿式粉碎機を用いて湿式粉碎を行い、コア用重合性単量体組成物(混合液)を得た。

25 (iv) 分散安定剤を含有する水系分散媒体の調製

イオン交換水300部に塩化マグネシウム(水溶性多価金属塩)9部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム5.5部

を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド（難水溶性の金属水酸化物コロイド）分散液を調製した。生成したコロイドの粒径は、SALD粒径分布測定器（島津製作所製）で測定したところ、 D_{50} （個数粒径分布の50%累積値）が $0.32\mu\text{m}$ で、

5 D_{90} （個数粒径分布の90%累積値）が $0.62\mu\text{m}$ であった。

(v) シェル用重合性単量体の調製

メチルメタクリレート（重合体の $T_g = 105^\circ\text{C}$ ）2部と水100部を超音波乳化器により微分散処理して、シェル用単量体の水分散液を調製した。シェル用単量体の液滴の粒径は、得られた液滴を1%ヘキサメ

10 タリン酸ナトリウム水溶液中に濃度3%で加え、マイクロトラック粒径分布測定器で測定したところ、 D_{90} が $1.6\mu\text{m}$ であった。

(vi) コア・シェル構造を有するトナーの合成

前記(iv)で調製した水酸化マグネシウムコロイドを含有する水系分散媒体に、前記(iii)で調製したコア用重合性単量体組成物を投入し、

15 該組成物の液滴が安定するまで攪拌した。そこに、重合開始剤として t -ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート（日本油脂社製、パーブチルO）6部を添加した後、クリアミックス（エムテック社製、CLM-0.8S）を用いて21,000rpmの回転数で30分間高剪断攪拌して、コア用重合性単量体組成物の微小な液滴を造粒した。この
20 造粒した単量体組成物の水分散液を、攪拌翼を装着した10リットルの反応器に入れ、 90°C で重合反応を開始させた。重合転化率がほぼ100%に達したときに、サンプリングし、生成した重合粒子（コア粒子）の体積平均粒径を測定したところ、 $6.3\mu\text{m}$ であった。

次に、前記シェル用単量体の水分散液と、水溶性開始剤の2,2'-アゾビス〔2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド〕（和光純薬社製、VA-086）0.2部を蒸留水65部に溶解
25 した水溶液とを反応器に入れた。4時間重合を継続した後、反応を停止

し、重合体粒子の水分散液 ($\text{pH} = 9.5$) を得た。この水分散液を攪拌しながら、硫酸を加えて pH を約 5.0 にして酸洗浄 (25℃、10 分間) を行った。次いで、濾過、脱水し、脱水後、洗浄水を振りかけて水洗浄を行った。その後、乾燥機 (45℃) にて 2 昼夜乾燥を行い、コア・シェル構造の重合体粒子を得た。この重合体粒子のシェル厚は、計算によると $0.02 \mu\text{m}$ であり、体積平均粒径は、 $6.3 \mu\text{m}$ であった。

(vii) 非磁性一成分現像剤の調製

上記 (vi) で得られたコア・シェル構造を有する重合体粒子 100 部に、疎水化処理した平均粒子径 12 nm のシリカ (デグサ社製、商品名「RX-200」) 0.8 部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して、非磁性一成分現像剤 (トナー) を製造した。このトナーを用いて画像評価を行ったところ、高温高湿下及び低温低湿下のいずれにおいても、画像濃度が高く、カブリのない、極めて良好な画像が得られた。このトナーは、定着温度が 130°C で、オフセット温度が 200°C であり、定着マージンが広く優れていた。結果を表 5 に示す。

[実施例 11]

(1) 実施例 10 の「(iii) コア用重合性単量体組成物の調製」工程において、第 4 級アンモニウム塩基含有共重合体 (A_7) の添加量を 2 部から 1 部に、スルホン酸基含有共重合体 (B_7) の添加量を 0.2 部から 2 部に変更したこと以外は、実施例 10 と同様にしてコア・シェル構造の重合体粒子を製造した。

(2) 上記 (1) で得られた重合体粒子 100 部に、疎水性シリカ (粒径 12 nm 、日本アエロジル社製、商品名 R-974) 0.3 部、疎水性シリカ (粒径 40 nm 、日本アエロジル社製、商品名 Rx-50) 0.9 部、酸化チタン (粒径 50 nm 、チタン工業社製、商品名 EC-300) 0.6 部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して、非磁性一成分現像剤 (トナー) を製造した。負帯電の現像剤を適用する市販の

プリンター（12枚機）を用いて、このトナーを評価した。結果を表5に示す。

〔比較例6〕

実施例10の「(iii) コア用重合性単量体組成物の調製」工程において、スルホン酸基含有共重合体(B₇)を用いなかったこと以外は、実施例10と同様にしてトナーを得た。結果を表5に示す。

〔比較例7〕

実施例11の工程(i)において、第4級アンモニウム塩基含有共重合体(A₇)を用いなかったこと以外は、実施例11と同様にしてトナーを得た。結果を表5に示す。

表 5

| | 実 施 例 | | 比 較 例 | |
|--------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | 10 | 11 | 6 | 7 |
| 正帯電制御樹脂 (A) | | | | |
| 重量平均分子量 | 1.0×10^4 | 1.0×10^4 | 1.0×10^4 | — |
| 官能基重量% | 2 | 2 | 2 | — |
| 添加重量部 | 2 | 1 | 2 | — |
| 負帯電制御樹脂 (B) | | | | |
| 重量平均分子量 | 1.2×10^4 | 1.2×10^4 | — | 1.2×10^4 |
| 官能基重量% | 5 | 5 | — | 5 |
| 添加重量部 | 0.2 | 2 | — | 2 |
| 官能基比 | 1 : 0.25 | 1 : 0.20 | — | — |
| トナー | | | | |
| 体積平均粒径 (μm) | 6.3 | 6.5 | 6.7 | 6.4 |
| シェル厚 (μm) | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| 粒径分布 (dv/dp) | 1.26 | 1.22 | 1.28 | 1.26 |
| 球形度 (dl/ds) | 1.12 | 1.14 | 1.17 | 1.19 |
| 個数粒径分布の標準偏差 | 1.4 | 1.6 | 2.0 | 1.9 |
| トナー特性 | | | | |
| 流動性 | 75 | 72 | 70 | 68 |
| 保存性 | 2.0 | 3.0 | 4.0 | 3.0 |
| 定着温度 ($^{\circ}\text{C}$) | 130 | 120 | 160 | 150 |
| オフセット温度 ($^{\circ}\text{C}$) | 200 | 200 | 220 | 220 |
| 解像度 | ○ | ○ | × | × |
| 帯電量 ($\mu\text{C/g}$) | | | | |
| H/H | +33 | -30 | +38 | -30 |
| N/N | +36 | -32 | +42 | -33 |
| L/L | +38 | -34 | +45 | -36 |
| 画質 | | | | |
| 環境依存性 | | | | |
| H/H | 13,000 | 12,000 | 8,000 | 5,000 |
| I D | 1.44 | 1.48 | 1.46 | 1.48 |
| カブリ | 6.2 | 7.6 | 8.0 | 8.2 |
| L/L | 11,000 | 10,000 | 6,000 | 7,000 |
| I D | 1.40 | 1.42 | 1.22 | 1.26 |
| カブリ | 4.2 | 5.2 | 3.4 | 3.6 |
| 耐久性 (枚) | 20,000 | 20,000 | 6,000 | 6,000 |

〔産業上の利用可能性〕

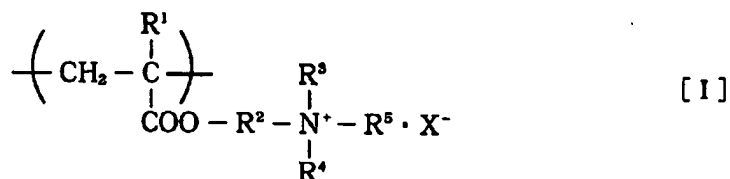
本発明によれば、粒径分布がシャープで、流動性と保存性に優れ、かつ、低温低湿下及び高温高湿下のいずれの環境下においても、帯電量があまり変化せず、また、多くの枚数を連続印字しても画質の低下が殆ど見られない静電荷像現像用トナーが提供される。また、本発明によれば、低温定着、印字の高速化、画像のフルカラー化などに対応することができ、かつ、高解像度を示す静電荷像現像用トナーが提供される。本発明のトナーは、非磁性一成分現像方式の印刷機や複写機に好適に使用することができる。

請求の範囲

1. 少なくとも結着樹脂、着色剤、及び帯電制御剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該帯電制御剤が、重量平均分子量が1, 000～100, 000で、正帯電性をもたらす官能基を有する重合体からなる正帯電制御樹脂(A)と、重量平均分子量が1, 000～100, 000で、負帯電性をもたらす官能基を有する重合体からなる負帯電制御樹脂(B)とを含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。
2. 少なくとも結着樹脂、着色剤、及び帯電制御剤を含有する着色粒子の表面に、該結着樹脂のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有する樹脂からなる被覆層が形成されたコア・シェル構造を有する請求項1記載の静電荷像現像用トナー。
3. 正帯電制御樹脂(A)が、正帯電性をもたらす官能基として、ビリジニウム基、アミノ基、または第4級アンモニウム塩基を有する重合体である請求項1または2に記載の静電荷像現像用トナー。
4. 第4級アンモニウム塩基が、式
- $$-NR_3^+ \cdot X^-$$
- 〔式中、3個のRは、それぞれ独立に、水素原子、またはアルキル基であり、Xは、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、または $-SO_3^-$ 、 $-PO_3^-$ もしくは $-BO_3^-$ を有する炭化水素基である〕で表される基である請求項3記載の静電荷像現像用トナー。
5. 正帯電制御樹脂(A)が、正帯電性をもたらす官能基を有する単量体単位と、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と、(メタ)アクリレー

ト単量体単位とを含有する共重合体である請求項 1 または 2 に記載の静電荷像現像用トナー。

6. 正帯電性をもたらす官能基を有する単量体単位が、式 (I)



5

[式中、 R^1 は、水素原子またはメチル基であり、 R^2 は、ハロゲンで置換されてもよい直鎖状または分岐状の炭素原子数 1～3 のアルキレン基であり、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ は、それぞれ独立に水素原子、または炭素原子数 1～6 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であり、 X は、ハロゲン原子、または炭素原子数 1～6 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基もしくはハロゲン原子を有していてもよく、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{PO}_3^-$ もしくは $-\text{BO}_3^-$ のいずれかを有するベンゼンもしくはナフタレンである。]

15 で表される第 4 級アンモニウム塩基含有 (メタ) アクリレート単量体単位である請求項 5 記載の静電荷像現像用トナー。

7. 第 4 級アンモニウム塩基含有 (メタ) アクリレート単量体単位が、N, N, N-トリメチル-N-(2-メタクリルオキシエチル)アンモニウムクロライド及びN-ベンジル-N, N-ジメチル-N-(2-メタクリルオキシエチル)アンモニウムクロライドからなる群より選
20 ばれる第 4 級アンモニウム塩基含有 (メタ) アクリレート単量体に由来する構造単位である請求項 6 記載の静電荷像現像用トナー。

8. 正帯電制御樹脂(A)が、正帯電性をもたらす官能基を有する単

量体単位 0.1 ~ 15 重量% を含有する共重合体である請求項 5 記載の静電荷像現像用トナー。

9. 負帯電制御樹脂 (B) が、負帯電性をもたらす官能基として、無水マレイン酸基、カルボキシル基、硫酸残基、スルホン酸基、またはリン酸基を有する重合体である請求項 1 または 2 に記載の静電荷像現像用トナー。

10. 負帯電制御樹脂 (B) が、負帯電性をもたらす官能基を有するビニル系単量体単位と、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と、(メタ)アクリレート単量体単位とを含有する共重合体である請求項 1 または 2 に記載の静電荷像現像用トナー。

11. 負帯電性をもたらす官能基を有するビニル系単量体単位が、スルホン酸基含有(メタ)アクリルアミド単量体単位である請求項 10 記載の静電荷像現像用トナー。

12. スルホン酸基含有(メタ)アクリルアミド単量体単位が、アクリルアミドアルキルスルホン酸類、アクリルアミドカルボキシアルキルスルホン酸類、アクリルアミド-複素環基含有アルキルスルホン酸類、及びこれらの金属塩からなる群より選ばれるスルホン酸基含有(メタ)アクリルアミド単量体に由来する構造単位である請求項 11 記載の静電荷像現像用トナー。

13. 負帯電制御樹脂 (B) が、負帯電性をもたらす官能基を有する単量体単位 0.1 ~ 15 重量% を含有する共重合体である請求項 10 記載の静電荷像現像用トナー。

14. 正帯電制御樹脂(A)と負帯電制御樹脂(B)の官能基比(A:B)が、1:0.005~1:0.9で、正帯電性を有する請求項1または2に記載の静電荷像現像用トナー。

5 15. 負帯電制御樹脂(B)と正帯電制御樹脂(A)の官能基比(B:A)が、1:0.005~1:0.9で、負帯電性を有する請求項1または2に記載の静電荷像現像用トナー。

16. 正帯電制御樹脂(A)と負帯電制御樹脂(B)の合計含有量が、結
10 着樹脂100重量部に対して、0.01~15重量部である請求項1または2に記載の静電荷像現像用トナー。

17. 体積平均粒径が1~12 μ mで、粒径分布(体積平均粒径/
数平均粒径)が1.7以下で、かつ、球形度が1.0~1.3である請
15 求項1または2に記載の静電荷像現像用トナー。

18. 個数粒径分布の標準偏差が1.8以下である請求項1または2に記載の静電荷像現像用トナー。

20 19. 分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体、着色剤、及び帯電制御剤を含有する単量体組成物を懸濁重合して重合体粒子を生成させる工程を含む静電荷像現像用トナーの製造方法において、帯電制御剤として、重量平均分子量が1,000~100,000で、正帯電性をもたらす官能基を有する重合体からなる正帯電制
25 御樹脂(A)と、重量平均分子量が1,000~100,000で、負帯電性をもたらす官能基を有する重合体からなる負帯電制御樹脂(B)とを組み合わせ使用することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方

法。

20. 分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体、着色剤、及び帯電制御剤を含有する単量体組成物を懸濁重合してコア重合体粒子を生成させる工程 (I) と、該コア重合体粒子の存在下に、該コア重合体粒子を構成する重合体成分のガラス転移温度より高いガラス転移温度を有する重合体を形成し得るシェル用重合性単量体を重合して、コア重合体粒子を被覆するシェル重合体層を有するコア・シェル構造の重合体粒子を生成させる工程 (II) とを含む静電荷像現像用トナーの製造方法において、帯電制御剤として、重量平均分子量が1,000～100,000で、正帯電性をもたらす官能基を有する重合体からなる正帯電制御樹脂 (A) と、重量平均分子量が1,000～100,000で、負帯電性をもたらす官能基を有する重合体からなる負帯電制御樹脂 (B) とを組み合わせ使用することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01848

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ G03G9/097

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ G03G9/097

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2000 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2000 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2000 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------------|
| PX PY | JP, 11-282212, A (MINOLTA CO., LTD.), 15 October, 1999 (15.10.99), Claims; Par. Nos. [0012], [0016], [0019], [0020], [0022] (Family: none) | 1, 3, 5, 8-16 4, 6-7 |
| PX PY | JP, 11-174738, A (Mita Ind. Co., Ltd.), 02 July, 1999 (02.07.1999), Claims; Par. Nos. [0012], [0013] (Family: none) | 1, 3, 5, 9 4, 6-8, 10-16 |
| PY | JP, 11-258848, A (Kao Corporation), 24 September, 1999 (24.09.99), Full text; all drawings (Family: none) | 1, 17-19 |
| PY | JP, 11-242352, A (Oki Data Corporation), 07 September, 1999 (07.09.99), Claims; Par. Nos. [0048] to [0049], [0056] (Family: none) | 1, 2, 17-20 |
| Y | JP, 01-204060, A (NIPPON PAINT CO., LTD.), 16 August, 1989 (16.08.89), Claims; examples 1, 2 (Family: none) | 1, 3-19 |
| Y | JP, 05-249745, A (Ricoh Company, Ltd.), | 3-13 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
20 June, 2000 (20.06.00)

Date of mailing of the international search report
04 July, 2000 (04.07.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01848

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| | 28 September, 1993 (28.09.93), Claims (Family: none) | |
| Y | JP, 09-292739, A (TOMOEGAWA PAPER CO., LTD.), 11 November, 1997 (11.11.97), Claims; Par. No. [0011] (Family: none) | 1,17-19 |
| Y | JP, 06-161156, A (BANDO CHEMICAL INDUSTRIES LTD), 07 June, 1994 (07.06.94), Claims (Family: none) | 1,17-19 |
| Y | US, 5294490, A (KAO Corporation), 15 March, 1994 (15.03.94), Column 5, line 45 to Column 6, line 26; Column 14, line 41 to Column 15, line 20; claim1, & EP, 514843, A & JP, 04-342263, A Claims; Par. Nos. [0019], [0067] & JP, 04-342264, A Claims; Par. Nos. [0019], [0067] | 1,2,17-18,20 |
| Y | EP, 836122, A (NIPPON ZEON Co., Ltd.), 15 April, 1998 (15.04.98), Claims; & US, 6033822, A & KR, 980320808, A & US, 5958640, A, & JP, 10-177278, A Full text; all drawings | 2,17-18,20 |

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ G03G9/097

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ G03G9/097

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|-----------------------------|
| PX PY | J P, 11-282212, A (ミノルタ株式会社), 15.10月.1999 (15.10.99), 特許請求の範囲, 【0012】, 【0016】, 【0019】, 【0020】, 【0022】 (ファミリーなし) | 1, 3, 5, 8-16 4, 6-7 |
| PX PY | J P, 11-174738, A (京セラミタ株式会社), 2.7月.1999 (02.07.1999), 特許請求の範囲, 【0012】, 【0013】 (ファミリーなし) | 1, 3, 5, 9 4, 6-8, 10-16 |
| PY | J P, 11-258848, A (花王株式会社), 24.9月.1999 (24.09.99), 全文、全図, (ファミリーなし) | 1, 17-19 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.06.00

国際調査報告の発送日

04.07.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

菅野 芳男

2H

9709

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| PY | J P, 11-242352, A (株式会社沖データ), 7.9月.1999 (07.09.99), 特許請求の範囲, 【0048】 - 【0049】, 【0056】, (ファミリーなし) | 1, 2, 17-20 |
| Y | J P, 01-204060, A (日本ペイント株式会社), 16.8月.1989 (16.08.89), 特許請求の範囲, 実施例1, 2 (ファミリーなし) | 1, 3-19 |
| Y | J P, 05-249745, A (株式会社リコー), 28.9月.1993 (28.09.93), 特許請求の範囲, (ファミリーなし) | 3-13 |
| Y | J P, 09-292739, A (株式会社巴川製紙所), 11.11月.1997 (11.11.97), 特許請求の範囲, 【0011】 (ファミリーなし) | 1, 17-19 |
| Y | J P, 06-161156, A (バンドー化学株式会社), 7.6月.1994 (07.06.94), 特許請求の範囲, (ファミリーなし) | 1, 17-19 |
| Y | US, 5294490, A (KAO Corporation), 15.3月.1994 (15.03.94), 第5欄第45行~第6欄第26行, 第14欄第41行~第15欄第20行, claim1, &EP, 514843, A & J P, 04-342263, A, 特許請求の範囲, 【0019】, 【0067】, & J P, 04-342264, A, 特許請求の範囲, 【0019】, 【0067】 | 1, 2, 17-18, 20 |
| Y | EP, 836122, A, (NIPPON ZEON Co., Ltd.), 15.4月.1998 (15.04.98), Claims, &US6033822, A & KR980320808, A & US5958640, A, & J P, 10-177278, A, 全文, 全図, | 2, 17-18, 20 |

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)